



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑨7 EP 0 822 951 B 1

⑩ DE 696 23 456 T 2

⑤1 Int. Cl.7:
C 08 G 18/61
C 08 G 77/458

②1 Deutsches Aktenzeichen:	696 23 456.4
⑧6 PCT-Aktenzeichen:	PCT/US96/05869
⑨6 Europäisches Aktenzeichen:	96 913 220.8
⑧7 PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 96/034029
⑧6 PCT-Anmeldetag:	25. 4. 1996
⑧7 Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	31. 10. 1996
⑧7 Erstveröffentlichung durch das EPA:	11. 2. 1998
⑧7 Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	4. 9. 2002
④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt:	7. 8. 2003

③0 Unionspriorität:
428735 25. 04. 1995 US

⑦3 Patentinhaber:
Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn.,
US

⑦4 Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, IT, NL, SE

⑦2 Erfinder:
SHERMAN, A., Audrey, Saint Paul, US; ROMANKO,
R., Walter, Woodbury, US; MAZUREK, H.,
Mieczyslaw, Roseville, US; MELANCON, C., Kurt,
White Bear Lake, US; NELSON, J., Constance,
Woodbury, US; SETH, Jayshree, Woodbury, US

⑤4 SEGMENTIERTE POLYDIORGANOSILOXAN-POLYHARNSTOFFCOPOLYMERE SOWIE VERFAHREN ZU DEREN
HERSTELLUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 696 23 456 T 2

DE 696 23 456 T 2

EP-B-0 822 051

29. Nov. 2002

96 91 3220.8

Minnesota Mining and Manufacturing Company

U. Z. A 2917 EP

5

SEGMENTIERTE POLYDIORGANOSILOXAN-POLYHARNSTOFFCOPOLYMERE
SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

Die Erfindung bezieht sich auf segmentierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

- 10 Polydiorganosiloxan-Polymere haben einzigartige Eigenschaften, die sich hauptsächlich aus den physikalischen und chemischen Merkmalen der Siloxanbindung ableiten. Typischerweise umfassen die hervorragenden Eigenschaften von Polydiorganosiloxan-Polymeren die Beständigkeit gegen ultraviolettes Licht, äußerst geringe Glasübergangstemperaturen, gute Wärme- und Oxidationsbeständigkeit, gute Permeabilität für viele Gase, sehr geringe Oberflächenenergie, niedrigen Brechungsindex, gutes hydrophobes Verhalten und gute dielektrische Eigenschaften. Sie weisen auch eine sehr gute Biokompatibilität auf und sind von großem Interesse als Biomaterialien, die im Körper in Gegenwart von Blut verwendet werden können. Polydiorganosiloxan-Elastomere sind aufgrund dieser vielen hervorragenden Eigenschaften allgemein verwendet worden. Ihre begrenzte Reißfestigkeit und schlechte Beständigkeit gegen schwach polare Lösungsmittel hat sie jedoch für viele andere Anwendungen ungeeignet gemacht.
- 15
- 20

- Elastomere besitzen die Fähigkeit, ihre Ausgangsform aus Verformungen, die von einer aufgetragenen Kraft erzeugt wurden, zurückzuerlangen. Übliche Polydiorganosiloxane zeigen elastisches Verhalten nur, wenn sie chemisch oder physikalisch vernetzt sind. Selbst Polydiorganosiloxan-Gummi mit extrem hohem Molekulargewicht (größer als 500.000 Gramm pro Mol) zeigen unvernetzt kaltes Fließen. Demgemäß müssen übliche Polydiorganosiloxane, um in den meisten kommerziellen Anwendungen verwendbar zu sein, mit bis zu 50 Gewichtsprozent Füllstoffen wie beispielsweise fein verteiltem Siliciumdioxid mit großer Oberfläche, Quarzstaub, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumdioxid, Oxide mit Deckfarbenqualität, Ruß, Graphit, Metallpulver, Tonerden, Calciumcarbonate, Silikate, Aluminate, faserförmigen Füllstoffen und Hohlglas- oder Kunststoffmikrokugeln in Abhängigkeit von den gewünschten Eigenschaften gefüllt werden, um deren mechanische Festigkeit aufrechtzuer-
- 25
- 30

halten und das Quellen in Lösungsmitteln zu verringern. Da Polydiorganosiloxane ihre mechanische Festigkeit bei erhöhten Temperaturen nicht so plötzlich verlieren wie andere organische Materialien, finden sie besonders bei Hochtemperaturanwendungen Verwendung.

Für viele Verwendungen wie beispielsweise in isoliertem Draht, Stäben, Röhren, Rohren und ähnlichen Erzeugnissen werden Polydiorganosiloxan-Verbindungen in Standard-Gummiextrusionsvorrichtungen extrudiert. Das extrudierte Material muß sofort erwärmt werden, um die Form einzustellen. In der Regel ist eine Heißluftvulkanisierung bei 300 bis 450 °C oder Dampf mit 0,28 bis 0,70 MPa (40 bis 100 psi) für einige Minuten erforderlich. Die endgültigen Eigenschaften können durch Ofenhärtung oder durch kontinuierliche Dampfvulkanisierung entwickelt werden.

Trennmittelschichten auf Silikonbasis sind kommerziell einige Zeit verwendet worden, überwiegend bei solchen Anwendungen wie Trennmittellagen für Haftmittel. Im allgemeinen werden diese Materialien aus einem Lösungsmittel oder einem Träger aufgetragen und thermisch bei hohen Temperaturen vernetzt. Kürzlich sind Silkontrenntechniken offenbart worden, die Additionshärtungs-, kationische Härtungs- und Strahlungshärtungssysteme und auch silikonhaltige Blockcopolymere, die keine Härtung erfordern, umfassen. Einige dieser Systeme können ohne Lösungsmittel aufgetragen werden, beispielsweise durch Walzenbeschichtung. Andere können aus organischen Lösungsmitteln oder Wasser aufgetragen werden. Von keinem dieser Systeme wird angenommen, daß es heißschmelzverarbeitbar ist. Demgemäß gibt es noch immer das Bedürfnis nach einer Trennmittelschicht auf Silikonbasis, die heißschmelzverarbeitbar ist, während die erwünschten Merkmale des zuvor erwähnten Materials bezüglich des Trennverhaltens erhalten bleiben.

Blockcopolymere sind lange verwendet worden, um die gewünschten Verhaltenseigenschaften bei verschiedenen Produkten wie Elastomeren, Dichtungsmaterialien, Kalfaterverbindungen und Trennmittelschichten zu erhalten.

Physikalisch vernetzte Polydiorganosiloxan-Elastomere sind in der Regel segmentierte Copolymere. Die mechanischen Eigenschaften eines Elastomers nehmen im allgemeinen mit dem Molekulargewicht des Polymers zu. Das Molekulargewicht kann häufig durch Messungen der logarithmischen Viskositätszahl bestimmt werden. Bei einigen unvernetzten Systemen wird, da das Molekulargewicht zunimmt, das Polymer gering löslich, und es wird schwieriger, die logarithmische Viskositätszahl zu messen. Die mechanischen Eigenschaften und die logarithmische Viskositätszahl der Polydiorganosiloxanpolymere können durch kontrollierte Lösungsmittel-basierte Synthese von segmentierten AB-, ABA- oder (AB)_n-

5 Polymeren mit einer weichen Polydiorganosiloxan-Komponente und einer harten Komponente mit entweder kristalliner Struktur mit hohem Schmelzpunkt oder amorpher Struktur mit hoher Glasübergangstemperatur, die beispielsweise harte Segmente wie Polystyrol, Polyamid, Polyurethan, Polyimid, Polyester, Polycarbonat, Polysulfon und Epoxid umfaßt, wesentlich erhöht werden, während die meisten der gewünschten Polydiorganosiloxan-Eigenschaften erhalten bleiben.

Eine andere Klasse segmentierter Polydiorganosiloxan-Copolymere sind segmentierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere, die andere Blöcke als Polydiorganosiloxan oder Harnstoff enthalten. Diese haben einige mögliche verfahrensökonomische Vorteile, weil ihre Synthesereaktion schneller als bei den zuvor erwähnten verläuft, kein Katalysator erforderlich ist und keine Nebenprodukte gebildet werden.

Bei der Herstellung segmentierter Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere können monofunktionelle Reaktionsverunreinigungen in dem Polydiorganosiloxandiamin-Präkursor die Kettenverlängerungsreaktion vorzeitig beenden und wird die Erreichung eines optimalen Molekulargewichts und einer optimalen Zugfestigkeit des Polymers eingeschränkt. Weil das frühere Verfahren zur Herstellung der Polydiorganosiloxandiamine zu erhöhten Niveaus an monofunktionellen Verunreinigungen bei Erhöhung des Molekulargewichts führte, war es nicht möglich, Elastomere mit ausreichenden mechanischen Eigenschaften für die meisten Elastomer- und Haftmittelanwendungen zu erhalten. Vor kurzem sind Verfahren entwickelt worden, die Materialien mit einem geringem Niveau an Verunreinigungen über einen breiten Bereich von Polydiorganosiloxandiamin-Molekulargewichten erzeugen. Mit dieser Chemie sind segmentierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere mit einer logarithmischen Viskositätszahl über 0,8 g/dl, gemessen bei 30 °C (unter Verwendung eines Canon-Fenske-Viskosimeters mit einer Chloroformlösung bei einer Konzentration von 0,4 g/dl), unter Verwendung von Kettenverlängern, um den Nicht-Silikon-Anteil zu erhöhen, erhalten worden.

Lösungspolymerisierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Elastomere, die keinen Härtungsschritt erfordern, sind beschrieben worden. Weil diese Zusammensetzung jedoch in einem Lösungsmittel hergestellt werden, können sie teure Handhabungsverfahren aufweisen.

30 Kontinuierliche Schmelzpolymerisationsverfahren sind vorteilhaft und sind verwendet worden, um Zusammensetzungen wie Polyurethanelastomere und Acrylatkontaktkleber herzustellen. Ein kontinuierliches Schmelzpolymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyetherimiden, die Polydiorganosiloxan-Segmente enthalten können, ist ebenfalls beschrieben

worden. Kürzlich sind Polyurethanharze beschrieben worden, die Polydiorganosiloxan-Harnstoff-Segmente verwenden, um das Blockieren von Filmen zu verhindern, die aus dem Harz gebildet wurden. Die Niveaus an reaktiven Polydiorganosiloxan in der Zusammensetzung waren jedoch klein, beispielsweise kleiner als 15 Gewichtsprozent, und der möglicherweise unvollständige Einbau des Polydiorganosiloxans in das Rückgrat waren nicht nachteilig, da eine leichte Freigabe beabsichtigt war. Nicht-eingebautes Polydiorganosiloxanöl kann jedoch als Weichmacher in Elastomeren fungieren, um die Zugfestigkeit oder Antiklebrigkeit zu verringern, und die Schereigenschaften von Kontaktklebern verringern. Dieses nicht-eingebaute Öl kann auch an der Oberfläche eines Elastomers oder Haftmittels anlaufen und andere Oberflächen kontaminieren, mit den es in Kontakt gelangt.

Kurz gesagt werden als ein Aspekt der vorliegenden Erfindung schmelzverarbeitbare segmentierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymerzusammensetzungen angegeben, die alternierend weiche Polydiorganosiloxan-Einheiten und harte Polyisocyanatrest-Einheiten umfassen, wobei der Polyisocyanatrest Polyisocyanat ohne die -NCO-Gruppen darstellt, so daß die Reste der Amin- und Isocyanat-Einheiten durch Harnstoffbindungen miteinander verbunden sind. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben typischerweise logarithmische Viskositätszahlen von mindestens 0,8 dl/g oder sind im wesentlichen unlöslich in üblichen organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Chloroform, Tetrahydrofuran, Dimethylforman, Toluol, Isopropylalkohol und Kombination von diesen.

Als weiteren Aspekt gibt die vorliegende Erfindung ein lösungsmittelfreies Verfahren zur Herstellung der segmentierten Polydiorganosiloxan-Polyharnstoffcopolymere mit einer logarithmischen Viskositätszahl von mindestens 0,8 dl/g in einer Chloroformlösung bei 30 °C bei einer Konzentration zwischen 0,18 und 0,26 g/dl an, umfassend die Schritte:

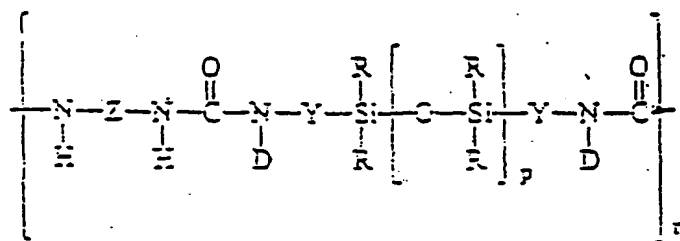
(a) kontinuierliches Zuführen von Reaktanten zu einem Reaktor, wobei die Reaktanten zumindest ein Polyisocyanat und zumindest ein Polyamin umfassen, wobei das Polyamin ein Polydiorganosiloxandiamin ist,

(b) Mischen der Reaktanten in dem Reaktor,

(c) Ermöglichen der Reaktion der Reaktanten, um ein Polydiorganosiloxan-Polyharnstoffcopolymer zu bilden, und

(d) Transportieren des Polymers aus dem Reaktor.

Die segmentierten Polydiorganosiloxan-Polyharnstoffcopolymere, die gemäß dem obigen lösungsmittelfreien Verfahren erhältlich sind, können durch die Wiederholungseinheit



(I)

dargestellt werden, wobei

jedes R eine Einheit darstellt, die unabhängig voneinander eine Alkyleinheit mit etwa 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist und mit Trifluoralkyl- oder Vinylgruppen substituiert sein kann, ein Vinylrest oder höherer Alkenylrest der Formel $-\text{R}^2(\text{CH}_2)_a\text{CH}=\text{CH}_2$, wobei R^2 $-(\text{CH}_2)_b-$ oder $-(\text{CH}_2)_c\text{CH}=\text{CH}-$ und a 1, 2 oder 3 ist; b 0, 3 oder 6 ist und c 3, 4 oder 5 ist, eine Cycloalkyleinheit mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist und mit Alkyl-, Fluoralkyl- und Vinylgruppen substituiert sein kann, oder eine Aryleinheit mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und mit Alkyl, Cycloalkyl, Fluoralkyl und Vinylgruppen substituiert sein kann, oder R eine Perfluoralkylgruppe, wie in US-Patent Nr. 5.028.679 beschrieben, eine fluorhaltige Gruppe, wie in US-Patent Nr. 5.236.997, beschrieben, oder perfluorether-haltige Gruppe, wie in den US-Patenten Nr. 4.900.474 und 5.118.775 beschrieben, ist, wobei zumindest 50 % der R-Einheiten Methylgruppen und der Rest einwertige Alkyl- oder substituierte Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkylreste, Phenylreste oder substituierte Phenylreste sind:

jedes Z einen mehrwertigen Rest darstellt, der ein Arylenrest oder Aralkylenrest mit vorzugsweise 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Alkylen- oder Cycloalkylenrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, wobei Z vorzugsweise 2,6-Tolylen, 4,4'-Methyldiphenylen, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenylen, Tetramethyl-m-xylylen, 4,4'-Methyldicyclohexylen, 3,5,5-Trimethyl-3-methylen-cyclohexylen, 1,6-Hexamethylen, 1,4-Cyclohexylen, 2,2,4-Trimethylhexylen oder Gemische von diesen darstellt;

jedes Y einen mehrwertigen Rest darstellt, der unabhängig voneinander ein Alkylenrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, ein Aralkylenrest oder ein Arylenrest mit vorzugsweise 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist;

jedes D aus der Gruppe Wasserstoff, einem Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenyl und einem Rest, der eine Ringstruktur ergänzt, einschließlich Y, um einen Heterozyklus zu bilden, ausgewählt ist;

n eine Zahl darstellt, die gleich oder größer als 1 ist; und

p eine Zahl darstellt, die 10 oder größer ist, vorzugsweise etwa 15 bis 2000, stärker bevorzugt etwa 30 bis 1500.

Bei der Verwendung von Polyisocyanaten (Z ist ein Rest mit einer Funktionalität größer 2) wird die Struktur von Formel I so modifiziert, das sie die Verzweigung am Polymerrückgrad widerspiegelt.

Die erfindungsgemäßen Polymere haben typischerweise eine logarithmische Viskositätszahl von mindestens 0,8 dl/g und sind im wesentlichen in üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin Füllstoffe, Klebrigmacher, Harze, Pigmente, Stabilisatoren, Weichmacher und dergleichen erhalten.

Die erfindungsgemäßen segmentierten Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere weisen gute mechanische Eigenschaften auf, selbst wenn sie ungefüllt sind, und zeigen die ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften, die typischerweise mit Polysiloxanen verbunden sind, wie niedrige Glasübergangstemperatur, moderate Durchlässigkeitsbeständigkeit gegen ultraviolettes Licht, niedrige Oberflächenenergie und Hydrophobizität, gute dielektrische Eigenschaften und hohe Permeabilität für viele Gase. Außerdem besitzen die erfindungsgemäßen segmentierten Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere eine moderate thermische und oxidative Stabilität, haben höhere logarithmische Viskositätszahlen, als sie früher erhältlich waren, und sind der Schmelzverarbeitung nach der Polymerisation zugänglich. Weiterhin sind einige der erfindungsgemäßen segmentierten Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere beständiger gegen Quellen und Abbau durch Kohlenwasserstofflösungsmittel als die früher erhältlichen. Auch sind einige der erfindungsgemäßen segmentierten Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere elastomere Materialien, die überraschend niedrige Schmelzflußviskositäten und plötzliche Verfestigung bei einer Temperatur unter den Schmelzflußbedingungen zeigen. Außerdem weisen einige erfindungsgemäße segmentierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere einen vergrößerten Bereich an grundlegenden Eigenschaften aufgrund der erweiterten Zusammensetzungen, die erhältlich sind, wenn organische Polyamine mit den Polydiorganosiloxandiaminen und Polyisocyanaten verwendet werden. Die Zusammensetzungen variieren über einen großen Bereich von Möglichkeiten und den prozentualen Einbau dieser Reaktanten und bieten segmentierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere mit maßgeschneiderten Eigenschaften. Derartige Eigenschaften umfassen Ablösetrenneigenschaften, Bedruckbarkeit, Zug- und Reißfestigkeit,

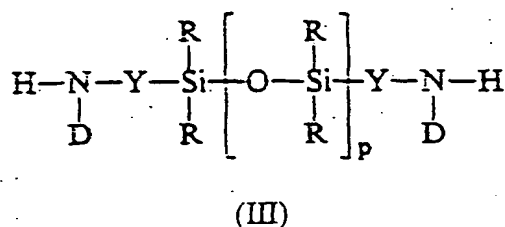
Feuchtigkeitsdampfdurchgangsraten und auch molekulare Strukturen und Zusammensetzungen, die bisher mittels Syntheseverfahren auf Lösungsmittelbasis nicht erhältlich waren.

Bevorzugte Isocyanate, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendbar sind, können durch die Formel



dargestellt werden, wobei Z wie oben definiert ist.

Polydiorganosiloxandiamine, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendbar sind, können durch die Formel



dargestellt werden, wobei R, Y, D und p jeweils wie oben definiert sind. Im allgemeinen ist das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polydiorganosiloxandiamine, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, größer als etwa 700.

Das Verfahren ist im wesentlichen Lösungsmittel-frei. Im allgemeinen ist kein Lösungsmittel erforderlich, um die Reaktion durchzuführen, was das Verfahren umweltfreundlicher als frühere Verfahren zur Herstellung segmentierter Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere macht und auch einzigartige Eigenschaften bei vielen der segmentierten Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere ergibt. Kleine Mengen an Lösungsmittel können, falls notwendig, vorhanden sein, um den Fluß fester Isocyanate, hochvisköser Isocyanate oder geringer Diisocyanatmengen zu steuern oder zur kontrollierten Zugabe von Hilfsstoffen wie klebrigmachende Harze, Pigmente, Vernetzungsmittel, Weichmacher, Füllstoffe und Stabilisierungsmittel oder um deren Viskosität zu verringern.

Vorteilhafterweise ermöglicht das im wesentlichen lösungsmittelfreie und kontinuierliche Verfahren die Optimierung der Eigenschaften des Endmaterials, indem das nachstehende Isocyanat-Amin-Verhältnis eingestellt wird, und überraschenderweise auch über 1 : 1. Unerwartet werden haltbar extrudierbare Materialien erhalten, von denen einige einzigartige mechanische und rheologische Eigenschaften gegenüber denen haben, die durch herkömmliche Lösungsmittelpolymerisationsverfahren erhältlich sind. Ein zusätzlicher Vorteil des erfindungsgemäßen kontinuierlichen, im wesentlichen lösungsmittelfreien Verfahrens ist die Fähigkeit,

das segmentierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymer zu einer Vielzahl von Formen wie beispielsweise Filme, Fasern, Pellets, Folien, Platten und Röhren direkt nach der Polymerisation zu extrudieren. Dies minimiert die Wärme- und Schervorgeschichte des Polymers, die die Gebrauchseigenschaften infolge des möglichen Abbaus des Polymers verringern kann.

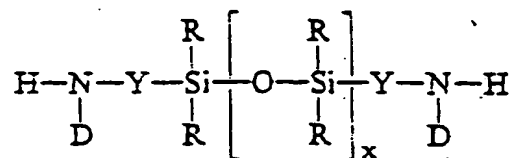
Im allgemeinen nimmt die logarithmische Viskositätszahl der resultierenden segmentierten Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere mit zunehmenden Polydiorganosiloxandiamin-Molekulargewicht zu. Die logarithmische Viskositätszahl der Copolymere kann durch die Auswahl der geeigneten Isocyanat-Amin-Verhältnisse und Verfahrensbedingungen verändert werden. Segmentierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere mit größeren logarithmischen Viskositätszahlen sind erreichbar, als unter Verwendung herkömmlicher Lösungspolymerisationsverfahren hergestellt werden können.

Unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens können derartige Molekulargewichte erreicht werden, daß das Copolymer im wesentlichen unlöslich in üblichen organischen Lösungsmitteln ist. Weiterhin stellt das erfindungsgemäße Verfahren, das ein kontinuierliches Massepolymerisationsverfahren ist, die Möglichkeit zur Verfügung, hochmolekulare Zusammensetzungen herzustellen, die nicht durch herkömmliche Lösungspolymerisationsverfahren aufgrund der hohen Viskosität oder Gelbildung des gebildeten Polymers in dem Lösungsmittelmedium erhältlich sind.

Polydiorganosiloxandiamine, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, sind alle die, die unter die obige Formel III fallen, und schließen die mit zahlmittleren Molekulargewichten zwischen etwa 700 und 150.000, stärker bevorzugt mehr als 1600, ein. Bevorzugte Silikondiamine sind im wesentlichen reine Polydiorganosiloxandiamine, die wie in US-Patent Nr. 5.214.119 beschrieben hergestellt wurden. Polydiorganosiloxandiamine mit derart hoher Reinheit werden aus der Reaktion cyclischer Organosilane und Bis(aminoalkyl)disiloxanen unter Verwendung eines faserfreien Aminoalkyl-funktionalisierten Silanolatkatalysators wie Tetramethylammonium-3-aminopropyldimethylsilanolat, vorzugsweise in einer Menge von weniger als 0,15 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gewicht der Gesamtmenge an cyclischem Organosiloxan, hergestellt, wobei die Reaktion in zwei Stufen verläuft.

Besonders bevorzugte Polydiorganosiloxandiamine werden unter Verwendung von Cäsium- und Rubidiumkatalysatoren hergestellt. Die Herstellung von Polydiorganosiloxandiaminen umfaßt die Vereinigung unter den Reaktionsbedingungen:

(1) ein aminfunktionalisierter Endblocker der Formel



(IV)

worin R, D und Y wie oben definiert sind und x eine Ganzzahl von etwa 1 bis 150 darstellt;

(2) ausreichend cyclisches Siloxan, um ein Polydiorganosiloxandiamin mit einem größeren zahlenmittleren Molekulargewicht als das Molekulargewicht des Endblockers zu erhalten; und

(3) eine katalytisch wirksame Menge an Cäsiumhydroxid, Rubidiumhydroxid, Cäsiumsilanolat, Rubidiumsilanolat, Cäsiumpolysiloxanolat, Rubidiumpolysiloxanolat und Gemischen von diesen. Die Reaktion wird fortgeführt, bis im Wesentlichen der gesamte aminfunktionalisierte Endblocker verbraucht ist.

Die Reaktion wird durch Zugabe einer flüchtigen organischen Säure abgebrochen, um ein Gemisch aus Polydiorganosiloxandiamin mit in der Regel mehr als etwa 0,01 Gewichtsprozent Silanolverunreinigungen und aus einem oder mehreren der folgenden zu bilden: ein Cäsiumsalz der organischen Säure, ein Rubidiumsalz der organischen Säure oder beide, so daß es einen kleinen molaren Überschuß an organischer Säure in bezug auf den Katalysator gibt. Die Silanolgruppen des Reaktionsproduktes werden dann unter Reaktionsbedingungen kondensiert, um ein Polydiorganosiloxandiamin mit weniger als oder gleich 0,01 Gewichtsprozent Silanolverunreinigungen zu bilden, während das unreaktierte cyclische Siloxan abgezogen wird. Gegebenenfalls wird das Salz durch anschließende Filtration entfernt.

Beispiele von Polydiorganosiloxandiaminen, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, umfassen Polydimethylsiloxandiamin, Polydiphenylsiloxandiamine, Polytrifluorpropylmethylsiloxandiamin, Polyphenylmethylsiloxandiamin, Polydiethylsiloxandiamin, Polydivinylsiloxandiamin, Polyvinylmethylsiloxandiamin, Poly(5-hexenyl)methylsiloxandiamin, Copolymere und Gemische davon, sind aber nicht auf diese beschränkt.

Verschiedene Polyisocyanate in der Reaktion werden die Eigenschaften des segmentierten Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymers modifizieren. Wenn beispielsweise ein Polycarbodiimid-modifiziertes Diphenylmethandiisocyanat wie ISONATE™ 143L, erhältlich von Dow Chemical Co., verwendet wird, besitzt das resultierende segmentierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymer verbesserte Lösungsmittelbeständigkeit im Vergleich zu

Copolymeren, die aus anderen Diisocyanaten hergestellt wurden. Wenn Tetramethyl-m-xylylene-diisocyanat verwendet wird, hat das resultierende segmentierte Copolymer eine sehr niedrige Schmelzviskosität, die es besonderes für Spritzguß geeignet macht.

Jedes Polyisocyanat, das mit dem Polydiorganosiloxandiamin von Formel III reagieren
5 kann, kann in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Beispiele derartiger Diisocyanate umfassen aromatische Diisocyanate, wie 2,6-Toluendiisocyanat, 2,5-Toluendiisocyanat, 2,4-Toluendiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, Methylenbis(o-chlorphenyldiisocyanat); Methylendiphenylen-4,4'-diisocyanat, Polycarbodiimid-modifiziertes Methylendiphenyldiisocyanat, (4,4'-Diisocyanato-3,3',5,5'-tetraethyl)-
10 diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethoxybiphenyl (o-Dianisidindiisocyanat), 5-Chlor-2,4-toluendiisocyanat, 1-Chlormethyl-2,4-diisocyanatobenzen, aromatisch-aliphatische Diisocyanate, wie m-Xylylendiisocyanat, Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat, aliphatische Diisocyanate, wie 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1,12-Diisocyanatododecan, 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan, und cycloaliphatische Diisocyanate, wie Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-
15 cyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat), 2,2,4-Trimethylhexyldiisocyanat und Cyclohexylen-1,4-diisocyanat und Gemische von diesen, sind aber nicht auf diese beschränkt.

Bevorzugte Diisocyanate umfassen 2,6-Toluendiisocyanat, Methylendiphenylen-4,4'-diisocyanat, Polycarbodiimid-modifiziertes Methylendiphenyldiisocyanat,
20 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethoxybiphenyl (o-Dianisidindiisocyanat), Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat, Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat), 1,6-Diisocyanatohexan, 2,2,4-Trimethylhexyldiisocyanat und Cyclohexylen-1,4-diisocyanat.

Besonders bevorzugt ist Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat. Segmentierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere, die unter Verwendung von Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat hergestellt wurden, haben im allgemeinen niedrigere Schmelzviskositäten als ähnliche Copolymere, die unter Verwendung anderer Diisocyanate hergestellt wurden, und höhere Module.

Jedes Triisocyanat, das mit einem Polyamin und insbesondere mit einem Polydiorganosiloxandiamin der Formel III reagieren kann, kann in der vorliegenden Erfindung verwendet
30 werden. Beispiele derartiger Triisocyanate umfassen polyfunktionelle Isocyanate, wie die aus Biureten, Isocyanuraten, Addukten und dergleichen, sind aber nicht auf diese beschränkt.

Einige kommerziell erhältliche Polyisocyanate umfassen Teile der DESMODUR™- und MONDUR™-Reihe von Bayer und die PAPI™-Reihe von Dow Plastics.

Bevorzugte Triisocyanate umfassen DESMODUR™ N-3300 und MONDUR™ 489.

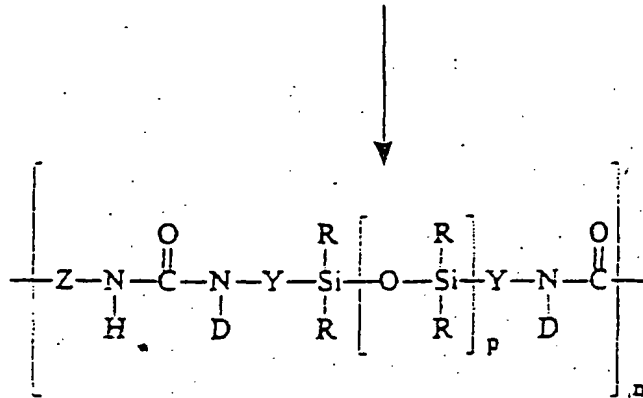
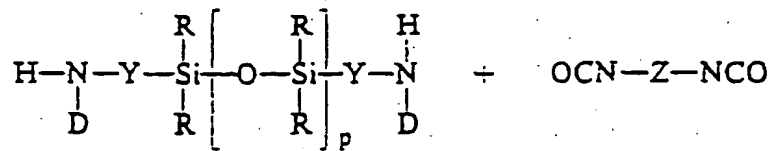
Die relativen Anteile an Amin und Isocyanat können über einen viel größeren Bereich
5 variieren als bei denen, die durch frühere Verfahren hergestellt wurden. Molare Verhältnisse von Isocyanat zum Amin, die dem Reaktor kontinuierlich zugeführt werden, betragen vorzugsweise etwa 0,9 : 1 bis 1,3 : 1, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 1,2 : 1.

Wenn die Reaktion des Polyisocyanats mit dem Polyamin erfolgt ist, können noch aktive Wasserstoffatome in der Harnstoffbindung zur Reaktion mit überschüssigem Isocyanat vor-
10 handen sein. Durch Erhöhen des Verhältnisse von Isocyanat zu Amin kann die Bildung von Biureteinheiten erleichtert werden, insbesondere bei höheren Temperaturen, was zu einem verzweigten oder vernetzten Polymer führt. Niedrige bis moderate Anteile der Biuretbildung können für die Schereigenschaften und die Lösungsmittelbeständigkeit vorteilhaft sein.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann gegebenenfalls verschiedene Füllstoffe
15 und andere Eigenschaftsmodifikatoren enthalten. Füllstoffe wie Quarzstaub, Kohlenstoffasern, Ruß, Glasperlen, Glasblasen, Glasfasern, Mineralfasern, Tonteilchen, organische Fasern, z. B. Nylon, KEVLAR™, Metallteilchen und dergleichen können in Mengen von bis zu 50 Teilen pro 100 Teile segmentiertes Polydiorganosiloxan-Harnstoff-Copolymer und Silikatharz zugegeben werden, vorausgesetzt, daß derartige Additive, falls und sobald beige-
20 mengt, für die Funktion und Funktionalität des endgültigen Polymerproduktes nicht nachteilig sind. Weitere Additive wie Farbstoffe, Pigmente, Flammverzögerungsmittel, Stabilisatoren, Antioxidationsmittel, Kompatibilitätsverbesserer, antimikrobielle Mittel wie Zinkoxid, elektrische Leiter, Wärmeleiter, wie Aluminiumoxid, Bornitrid, Aluminiumnitrid und Nickelteilchen, und dergleichen können diesen Systemen in Mengen von etwa 1 bis 50 Gewichts-
25 prozent der Zusammensetzung zugemischt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Reaktanten, einschließlich zumindest einem Polyamin, wobei ein derartiges Polyamin ein Polydiorganosiloxandiamin ist, und zu-
mindest einem Polyisocyanatdiamin, in einem Reaktor vermischt, wo man sie reagieren läßt, um das segmentierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymer zu bilden, daß dann aus
30 dem Reaktionsgefäß entfernt wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren findet die folgende Reaktion statt:



Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ergeben sich aus dem Copolymer-Molekulargewicht und der Struktur. Die Flexibilität des erfindungsgemäßen Verfahrens führt zu interessanten Materialien, von denen einige, obwohl sie zur Bestimmung der logarithmischen Viskositätszahl oder des Molekulargewichts in Lösungsmitteln nicht völlig löslich sind, trotzdem ganz gut verwendbare Materialien hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften sind und noch immer extrudierbar sind. Ein Fachmann kann erwarten, daß die optimalen Materialien für eine spezielle Anwendung eine Funktion des Isocyanat-Amin-Verhältnisses, der Polyisocyanat- und Polyaminstruktur, der Reihenfolge der Reaktantenzugabe, der Mischgeschwindigkeit, der Temperatur, des Reaktordurchsatzes, von Reaktoraufbau und -größe, Verweilzeit, Verweilzeitverteilung sind und ob irgendwelche Füllstoffe, Additive oder Eigenschaftsmodifikatoren zugegeben werden. Dieses Verfahren ist mit der Freiheit verbunden, das Molekulargewicht und die Struktur über einen ziemlich großen Bereich zu variieren, was es folglich ermöglicht, die Eigenschaften maßzuschneidern, um sie an eine Vielzahl von Anwendungen anzupassen. Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen segmentierten Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere eingesetzte Polydiorganosiloxanpolyamin-Komponente ergibt ein Mittel zur Einstellung des Moduls des resultierenden Copolymers. Im allgemeinen ergeben Polydiorganosiloxandiamine mit hohem Molekulargewicht Copolymere mit niedrigerem Modul, während Polydiorganosiloxandiamine mit geringem Molekulargewicht segmentierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere mit hohem Modul ergeben.

Jeder Reaktor, der ein inniges Mischen von Polyamin und Polyisocyanat und den Reaktionsprodukten daraus ermöglicht, ist zur Verwendung in der Erfindung geeignet. Die Reaktion kann als diskontinuierliches Verfahren beispielsweise unter Verwendung eines Kolbens durchgeführt werden, der mit einem mechanischen Rührer ausgerüstet ist, vorausgesetzt, daß das Reaktionsprodukt eine ausreichend niedrige Viskosität bei der Verfahrenstemperatur hat, um das Mischen zuzulassen, oder als kontinuierliches Verfahren, beispielsweise unter Verwendung eines Einschneckenextruders oder eines Doppelschneckenextruders, durchgeführt werden. Vorzugsweise ist der Reaktor ein Wischflächen-Gegenlauf- oder ein Gleichdrall-Doppelschneckenextruder.

Die Temperatur in dem Reaktor solle ausreichen, damit die Reaktion zwischen dem Polyisocyanat und dem Polyamin erfolgen kann. Die Temperatur sollte auch ausreichend sein, damit das Material durch den Reaktor und alle folgenden Verarbeitungsgeräte wie beispielsweise Speisestutzen und Düsen transportiert werden kann. Zum Transport des reagierten Materials sollte die Temperatur vorzugsweise zwischen 140 und 250 °C, stärker bevorzugt zwischen 160 und 220 °C liegen. Die Verweilzeit in dem Reaktor variiert typischerweise zwischen etwa 5 Sekunden und 8 Minuten, besonders typisch zwischen etwa 15 Sekunden und 3 Minuten.

Die Verweilzeit hängt von verschiedenen Parametern ab, einschließlich beispielsweise dem Länge-Durchmesser-Verhältnis des Reaktors, den Mischgeschwindigkeiten, den Gesamtfließgeschwindigkeiten, den Reaktanten und der Notwendigkeit, zusätzliche Materialien zuzumischen. Bei Materialien, die die Reaktion mit minimaler oder keiner Zumischung einer nichtreaktiven Komponente umfassen, kann die Reaktion leicht in so kleinen Einheiten eines Doppelschneckenextruders wie einem Längen-Durchmesser-Verhältnis von 5 : 1 stattfinden.

Wenn ein Wischflächenreaktor („wiped surface reactor“) verwendet wird, werden relativ enge Zwischenräume zwischen den Schneckengangflächen und dem Rohr bevorzugt, wobei diese Werte typischerweise zwischen 0,1 und etwa 2 mm liegen. Die verwendeten Schnecken sind vorzugsweise vollständig oder teilweise ineinandergreifend oder vollständig oder teilweise in den Zonen wischend, wo ein wesentlicher Teil der Reaktion stattfindet.

Infolge der schnellen Reaktion, die zwischen dem Polyamin und dem Polyisocyanat stattfindet, werden beide Materialien vorzugsweise in einen Extruder mit unterschiedlichen Raten eingetragen, insbesondere wenn Polyamine mit höherem Molekulargewicht verwendet werden, d. h. mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 50.000 und höher. Solche

Eintragsraten verringern im allgemeinen die unerwünschte Veränderlichkeit des Endproduktes.

Ein Verfahren zur Sicherstellung des kontinuierlichen Eintrags in den Extruder, das bei einem sehr wenig fließenden Polyisocyanatstrom verwendet wird, ist, daß die Polyisocyanateintragsleitung die vorbeilaufenden Gewindegänge der Schnecken berührt oder fast berührt. Ein anderes Verfahren würde sein, ein Gerät zur kontinuierlichen Sprühzuspeisung zu verwenden, daß einen kontinuierlichen Strom feiner Polyisocyanat-Tröpfchen in den Reaktor erzeugt.

Typischerweise werden bei der Formulierung von segmentierten Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Blockcopolymeren mit Additiven wie klebrigmachenden Harzen, anorganischen Füllstoffen oder anderen Materialien, die im wesentlichen mit dem Reaktanten des segmentierten Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymers unreaktiv sind, die zuzumischenden Additive weiter stromabwärts in den Reaktor gegeben, nachdem ein wesentlicher Teil der Reaktion von Polyamin und Polyisocyanat stattgefunden hat.

Jedoch können die verschiedenen Reaktanten und Additive in jeder Reihenfolge zugegeben werden, vorausgesetzt, daß die Zugabe eines Additivs die Reaktion der Reaktanten nicht stört. Beispielsweise würde ein Additiv, das besonders reaktiv zu einem Polyisocyanatreaktanten ist, typischerweise nicht vor der Reaktion des Polyisocyanats mit einem Polyaminreaktant zugegeben werden. Weiterhin können die Reaktanten gleichzeitig oder aufeinanderfolgend in den Reaktor in jeder Reihenfolge gegeben werden. Beispielsweise kann der Polyisocyanatstrom die erste Komponente sein, die zu dem Reaktor in einer oben erwähnten Weise gegeben wird. Das Polyamin kann dann stromabwärts in den Reaktor gegeben werden. Alternativ kann der Polyisocyanatstrom auch zugegeben werden, nachdem das Polyamin in den Reaktor eingeführt worden ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat verschiedene Vorteile gegenüber herkömmlichen Lösungspolymerisationsverfahren zur Herstellung von segmentierten Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymeren wie beispielsweise (1) die Möglichkeit, das Isocyanat-Amin-Verhältnis zu verändern, um Materialien mit besseren Eigenschaften als bei lösungspolymerisierten Materialien zu erhalten, (2) die Möglichkeit, Zusammensetzungen mit hohem Molekulargewicht zu polymerisieren, die unter Verwendung der Lösungspolymerisation nicht leicht hergestellt werden können, (3) die Möglichkeit, Formkörper direkt ohne verringerte Wärmenvorgeschichte herzustellen, (4) die Möglichkeit, leichter Füllstoffe, klebrigmachende Harze,

Weichmacher und andere Eigenschaftsmodifikatoren zuzumischen, und (5) die Lösungsmittelbeseitigung.

Die Flexibilität bei der Veränderung des Isocyanat-Amin-Verhältnisses in dem kontinuierlichen Verfahren ist ein eindeutiger Vorteil. Dieses Verhältnis kann über und unter den theoretischen Wert von 1 : 1 ganz leicht verändert werden. In Lösung führen Verhältnisse über etwa 1,05 : 1 und unter 0,95 : 1 zu einem Copolymer mit niedrigerem Molekulargewicht. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können segmentierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere mit so hohen Verhältnissen wie 1,3 : 1 in Abhängigkeit von dem titrierten zahlenmittleren Molekulargewicht des Polydiorganosiloxandiamins hergestellt werden. Derartige Polymere besitzen auch logarithmische Viskositätszahlen über denen, die mit herkömmlichen Lösungsverfahren hergestellt werden, können aber noch schmelzverarbeitet werden. Diese Polymere können auch bessere mechanische Eigenschaften im Vergleich zu lösungspolymerisierten Copolymeren besitzen. Bei einigen Verhältnissen können die resultierenden Polymere unlöslich sein, was die Möglichkeit der Bestimmung der logarithmischen Viskositätszahl ausschließt, aber das Material ist schmelzverarbeitbar und besitzt hohe Festigkeit.

Die Möglichkeit, eine Zusammensetzung mit höherem Molekulargewicht herzustellen, die nicht durch Lösungspolymerisation aufgrund der Unlöslichkeit des sich bildenden Polymers in dem Lösungsmittelmedium hergestellt werden können, führt zu gut verwendbaren, einzigartigen Zusammensetzungen. Wenn die Kettenverlängerung des Polyamins in Lösung mitbestanden Polyisocyanaten wie Polycarbodiimid-modifiziertes Diphenylmethandiisocyanat, erhältlich beispielsweise von Dow Chemical Co. als ISONATE™ 143L, durchgeführt wird, kann kürzlich gebildetes Polymer aus der Lösung ausfallen, was folglich die Bildung eines Copolymers mit hohem Molekulargewicht nicht ermöglicht. Wenn diese Zusammensetzung unter Verwendung des erfindungsgemäßen lösungsmittelfreien Verfahrens hergestellt wird, werden hochfeste, lösungsmittelbständige Materialien gebildet. In ähnlicher Weise können Materialien, die aus einem Gemisch aus zwei sehr unähnlichen Polyamin-Molekulargewichten, das unter Verwendung des lösungsmittelfreien Verfahrens polymerisiert wurde, hergestellt wurden, mit hohen logarithmischen Viskositätszahl hergestellt werden.

Im allgemeinen zersetzt die lange Einwirkung von Wärme segmentierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere und führt zu einem Abbau der physikalischen Eigenschaften. Der Abbau, den viele der lösungspolymerisierten segmentierten Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere beim Trocknen und anschließender Schmelzextrusion erleiden,

wird auch durch das erfindungsgemäße kontinuierliche Verfahren überwunden, weil reaktionsfähig extrudierte segmentierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere direkt aus der Polymerisationszone durch eine Düse extrudiert werden, um Formkörper wie Rohre und Filme ohne die zusätzliche Wärmevorgeschichte zu bilden, die mit der Lösungsmittelentfernung und der anschließenden erneuten Polymererwärmung verbunden ist.

Die Möglichkeit, die Gegenwart eines Lösungsmittels während der Reaktion von Polyamin und Polyisocyanat zu beseitigen, führt zu einer sehr viel effizienteren Reaktion. Die mittlere Verweilzeit ist unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens typischerweise 10-1000fach kürzer als die, die bei Lösungspolymerisation erforderlich ist. Eine kleine Menge an nichtreaktivem Lösungsmittel kann, wenn notwendig, bei diesem Verfahren zugegeben werden, beispielsweise etwa 0,5 % bis zu 5 % der Gesamtzusammensetzung, entweder als Trägersubstanz für die Zusp eisung ansonsten fester Materialien oder um die Stabilität eines Stroms mit ansonsten geringer Fließgeschwindigkeit in die Reaktionskammer zu erhöhen.

Die Aufgaben, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden weiter durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, aber die in diesen Beispielen angegebenen speziellen Materialien und deren Mengen ebenso wie die anderen Bedingungen und Einzelheiten sollten nicht angegeben werden, um diese Erfindung unzulässig zu beschränken. Alle Materialien sind kommerziell erhältlich oder dem Fachmann bekannt, wenn nicht anders angegeben oder ersichtlich. In diesen Beispielen beziehen sich alle Teile und Prozentsätze auf das Gewicht, wenn nicht anders angegeben. Alle angegebenen Molekulargewichte sind zahlenmittlere Molekulargewichte in Gramm/mol.

Titration von Polydiorganosiloxan und organischen Polyaminen

Das tatsächliche zahlenmittlere Molekulargewicht des Polydiorganosiloxans oder der organischen Polyamine wurden durch die folgende Säuretitration bestimmt. Ausreichend Diamin, um etwa 1 Milliäquivalent Amin zu ergeben, wird in 50/50 Tetrahydrofuran/Isopropylalkohol gelöst, um eine 10%ige Lösung zu bilden. Diese Lösung wird mit 0,1 N Salzsäure mit Bromphenylblau als Indikator titriert, um das zahlenmittlere Molekulargewicht zu bestimmen. Wenn die Diamine jedoch Polydiorganosiloxandiamine waren, hängt das Molekulargewicht dieser Diamine von dem exakten Verhältnis der Reaktanten ab, die in der Diaminsynthese verwendet werden, und dem Umfang, mit dem cyclische Siloxane abgezogen werden. Verbleibende Zyklen sind Verdünnungsmittel, die das scheinbare Molekulargewicht des Polydiorganosiloxandiamins erhöhen.

Herstellung von Polydiorganosiloxandiaminen

Polydimethylsiloxandiamin A

Ein Gemisch aus 4,32 Teilen Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan und 95,68 Teilen Octamethylcyclotetrasiloxan wurde in einen diskontinuierlichen Reaktor gegeben und mit Stickstoff 20 Minuten gereinigt. Das Gemisch wurde dann in dem Reaktor auf 150 °C erwärmt. Der Katalysator, 100 ppm 50%iges wässriges Cäsiumhydroxid, wurde zugegeben und das Erwärmen 6 Stunden fortgesetzt, bis das Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan verbraucht worden war. Das Reaktionsgemisch wurde auf 90 °C abgekühlt, mit einem Überschuß an Essigsäure in der Gegenwart von etwas Triethylamin neutralisiert und über einen Zeitraum von mindestens fünf Stunden unter Hochvakuum erwärmt, um cyclische Siloxane zu entfernen. Das Material wurde auf Umgebungstemperatur abgekühlt, filtriert, um das gebildete Cäsiumacetat zu entfernen, und mit 0,1 N Salzsäure titriert, um das zahlenmittlere Molekulargewicht zu bestimmen. Sechs Chargen an Polydimethylsiloxandiamin A wurden unter Verwendung dieses Verfahrens hergestellt. Die Molekulargewichte waren für Charge 1: 5280, Charge 2: 5570, Charge 3: 5330, Charge 4: 5310, Charge 5: 5270 Charge 6: 5350.

Polydimethylsiloxandiamin B

Polydimethylsiloxandiamin wurde wie für Polydimethylsiloxandiamin A beschrieben hergestellt, außer daß 2,16 Teile Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan und 97,84 Teile Octamethylcyclotetrasiloxan verwendet wurden. Zwei Chargen wurden unter Verwendung dieses Verfahrens hergestellt. Die Molekulargewichte betrugen für Charge 1: 10.700 und Charge 2: 10.500.

Polydimethylsiloxandiamin C

Ein Gemisch aus 21,75 Teilen Polydimethylsiloxandiamin A und 78,25 Teilen Octamethylcyclotetrasiloxan wurde in einen diskontinuierlichen Reaktor gegeben, mit Stickstoff 20 Minuten gereinigt und das Gemisch dann in dem Reaktor auf 150 °C erwärmt. Der Katalysator, 100 ppm 50%iges wässriges Cäsiumhydroxid, wurde zugegeben und das Erwärmen 3 Stunden vorgesetzt, bis die Gleichgewichtskonzentration an cyclischen Siloxanen durch Gaschromatographie festgestellt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf 90 °C abgekühlt, mit einem Überschuß an Essigsäure in der Gegenwart von etwas Triethylamin neutralisiert und über einen Zeitraum von mindestens fünf Stunden unter Hochvakuum erwärmt, um cyclische Siloxane zu entfernen. Das Material wurde auf Umgebungstemperatur abgekühlt, filt-

riert und mit Säure titriert, um das zahlenmittlere Molekulargewicht zu bestimmen. Zwei Chargen an Polydimethylsiloxandiamin C wurden unter Verwendung dieses Verfahrens hergestellt. Die Molekulargewichte betrugen für Charge 1: 22.300 und Charge 2: 17.000.

Polydimethylsiloxandiamin D

- 5 Polydimethylsiloxandiamin wurde wie für Polydimethylsiloxandiamin C beschrieben hergestellt, außer daß 12,43 Teile Polydiorganosiloxandiamin A und 87,57 Teile Octamethylcyclotetrasiloxan verwendet wurden. Zwei Chargen wurden hergestellt. Die Molekulargewichte betrugen für Charge 1: 37.800 und Charge 2: 34.800.

Polydimethylsiloxandiamin E

- 10 Polydimethylsiloxandiamin wurde wie für Polydimethylsiloxandiamin C beschrieben hergestellt, außer daß 8,7 Teile Polydimethylsiloxandiamin A und 91,3 Teile Octamethylcyclotetrasiloxan verwendet wurden. Zwei Chargen wurden hergestellt. Die Molekulargewichte des so hergestellten Polydimethylsiloxandiamins E betrugen für Charge 1: 58.700 und Charge 2: 50.200.

Polydimethylsiloxandiamin F

15 Polydimethylsiloxandiamin wurde wie für Polydimethylsiloxandiamin C beschrieben hergestellt, außer daß 4,35 Teile Polydimethylsiloxandiamin A und 95,65 Teile Octamethylcyclotetrasiloxan verwendet wurden. Das Molekulargewicht dieses Polydimethylsiloxandiamins F betrug 105.000.

Polytrifluorpropylmethyldimethylsilazandiamin G

- 20 Polydimethylsiloxandiamin, das 10 mol% Trifluorpropylmethyl- und 90 mol% Dimethylsiloxan-Einheiten enthält, wurde wie für die Herstellung von Polydimethylsiloxandiamin A beschrieben hergestellt, außer daß 8,70 Teile (3,3,3-Trifluorpropyl)methylcyclotetrasiloxan (Petrarch-Katalognummer T2844) und 4,35 Teile Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan sowie 86,96 Teile Octamethylcyclotetrasiloxan verwendet wurden. Das Molekulargewicht dieses Polytrifluorpropylmethyldimethylsiloxandiamins G betrug 5440.
- 25

Polydimethylsiloxandiamin H

Polydimethylsiloxandiamin wurde hergestellt, indem 1,98 Teile Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan und 9,88 Teile Octamethylcyclotetrasiloxan unter Rühren in einen diskonti-

nuierlichen Reaktor unter Stickstoffreinigung gegeben wurden. Das Gemisch wurde auf 91 °C erwärmt und eine Spur (etwa 0,15 Teile) 3-Aminopropyldimethyltetramethylammoniumsilanolat-Katalysator zugegeben. Das erhaltene Gemisch wurde über einen fünf-
5 stündigen Zeitraum tropfenweise mit 88,0 Teile Octamethylcyclotetrasiloxan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 7 Stunden bei 91 °C gehalten und dann auf 149 °C 30 Minuten erwärmt, um den Katalysator zu zersetzen. Das Produkt wurde dann bei 91 °C und 2700 N/m² (2700 Pa) etwa 120 Minuten abgezogen, um flüchtige Substanzen zu entfernen. Das Molekulargewicht des erhaltenen Polydimethylsiloxandiamins H war 9970.

Polydimethylsiloxandiamin I

10 Polydimethylsiloxandiamin wurde wie für Polydimethylsiloxandiamin H beschrieben hergestellt, außer daß am Anfang 4,42 Teile Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan und 22,25 Teile Octamethylcyclotetrasiloxan in den Reaktor gegeben wurden. Nach dem Erwärmen wurden 0,03 Teile 3-Aminopropyldimethyltetramethylammoniumsilanolat-Katalysator, und 73,30 Teile Octamethylcyclotetrasiloxan zugegeben. Zwei Chargen dieses Polydimethyl-
15 siloxandiamins I wurden hergestellt. Die Molekulargewichte betrugen für Charge 1: 4930 und Charge 2: 5260.

Polydiphenyldimethylsiloxandiamin J

In einen 3-Halsrundkolben, der mit einem mechanischen Rühren, ruhender Stickstoffatmosphäre, Ölbad, Thermometer und Rückflußkühler ausgestattet war, wurden 75,1 Teile Oc-
20 tamethylcyclotetrasiloxan, 22,43 Teile Octaphenylcyclotetrasiloxan und 2,48 Teile Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan gegeben. Unter ruhender Stickstoffatmosphäre wurden die Reaktanten auf 150 °C erwärmt und unter Wasserstrahlpumpenvakuum 30 Sekunden entgast, bevor die ruhende Stickstoffatmosphäre wiederhergestellt wurde. Eine Charge aus 0,02 Teilen Cäsiumhydroxidlösung (50%ig, wässrig) wurde in den Kolben gegeben und das
25 Erwärmen 16 Stunden bei 150 °C fortgesetzt. Der Kolben wurde auf Umgebungstemperatur abgekühlt und dann mit 2 ml Triethylamin und 0,38 ml Essigsäure versetzt. Unter kräftigem Rühren wurde der Kolben unter 100 N/m² (100 Pa) Vakuum gesetzt, auf 150 °C erwärmt und bei 150 °C 5 Stunden gehalten, um flüchtige Materialien zu entfernen. Nach 5 Stunden wurde die Wärme entfernt und die Inhalte auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Zwei Chargen an
30 Polydiphenyldimethylsiloxandiamin J wurden hergestellt. Die Molekulargewichte betrugen für Charge 1: 9330 und Charge 2: 9620.

In den folgenden Beispielen wurden alle Polyisocyanate und organischen Polyamine so verwendet, wie sie erhalten wurden, und die Isocyanat/Amin-Verhältnisse unter Verwendung des vom Polyisocyanat-Lieferanten angegebenen Polyisocyanat-Molekulargewichts und des Polydiorganosiloxan-Molekulargewichts und dem des organischen Polyamins berechnet, wobei die Molekulargewichte durch Säuretitration bestimmt und/oder durch den Lieferanten bereitgestellt wurden.

Untersuchungsverfahren

Die folgenden Testverfahren wurde verwendet, um die in den folgenden Beispielen hergestellten segmentierten Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere zu charakterisieren:

Logarithmische Viskositätszahl

Mittlere logarithmische Viskositätszahlen (IV) wurden bei 30 °C unter Verwendung eines Canon-Fenske-Viskosimeters (Modell Nr. 50 P296) in einer Chloroformlösung bei 30 °C und einer Konzentration zwischen 0,18 und 0,26 g/dl gemessen. Es wurde festgestellt, daß die logarithmischen Viskositätszahlen der erfindungsgemäßen Materialien im wesentlichen unabhängig von der Konzentration im Bereich von 0,1 bis 0,4 g/dl sind. Die mittleren logarithmischen Viskositätszahlen wurden über drei oder mehr Durchläufe gemittelt. Jede Abweichung bei der Bestimmung mittlerer logarithmischer Viskositätszahlen wurde in den speziellen Beispielen angegeben.

Gelpermeationschromatographie

Die gewichtsmittleren und zahlenmittleren Molekulargewichte ausgewählter segmentierter Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere wurden mittels Gelpermeationschromatographie mit einem BP 1090-Chromatograph, der mit einem BP 1037A-Brechungsindexdetektor, einer Waters 590-Pumpe, einem Waters-Wisp-Autoinjektor und einem Kariba-Säulenofen ausgestattet war, bei Raumtemperatur bestimmt. Das Copolymer wurde in DMF mit 0,05 % LiBr (Gewicht/Volumen) bei 15 mg/ml gelöst, mit einem 0,2-Mikrometer-Nylonfilter filtriert und 100 Mikroliter in eine Jordi-Mixed-Bed-Säule eingespritzt. Die Elutionsgeschwindigkeit betrug 0,5 ml/min in DMF + 0,05 % LiBr (Gewicht/Volumen). Die Kalibrierung basierte auf Polystyrolstandards von Pressure Chemical Company, Pittsburgh, PA. Angegebene Molekulargewichte sind Polystyroläquivalente.

Mechanische Eigenschaften

Die segmentierten Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere wurden hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften getestet, indem eine 10%ige Lösung des Copolymers in Tetrahydrofuran oder 50/50 Toluol/Isopropanol hergestellt und die Lösung in eine Petrischale gegossen wurde. Man ließ das Lösungsmittel verdampfen, um Filme mit etwa 0,4 bis 1,5 mm Dicke herzustellen.

Die mechanische Untersuchung wurde an einer INSTRONTM-Zugprüfmaschine (Modell 1122) durchgeführt. Die Untersuchung wurde entsprechend einer Abänderung von ASTM D412-83 durchgeführt. Proben wurden gemäß Verfahren B (Schnittringproben) hergestellt. Typ-1-Ringe (5,1 cm Umfang) wurden mit einem speziell gestalteten Präzisions-Ringschneidewerkzeug hergestellt. Das analoge INSTRONTM-Ausgangssignal wurde zu einem Digitalvoltmeter mit einer höheren Genauigkeit als 0,5 % geleitet und die digitalen Meßwerte mit einem Computer gespeichert. Veränderungen zu dem ASTM-Test waren folgende: die Kopfplattengeschwindigkeit betrug 12,7 cm/min; die Testaufspannvorrichtungstangen (obere und untere Spannbacke) drehten sich mit 30 U/min in derselben Richtung, um eine einheitliche Beanspruchung über den gesamten Ring aufrechtzuerhalten. Modul, Maximalspannung und Reißdehnung wurden dann berechnet.

BEISPIELE

Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsbeispiel 1

In Beispiel 1 wurde Methylen-dicyclohexylen-4,4-diisocyanat (DESMODURTM W, erhältlich von Miles Laboratories, Inc., Pittsburgh, PA) in die erste Zone eines 18-mm-Gleichdrall-Doppelschneckenextruders mit einem Länge-Durchmesser-Verhältnis von 40:1 (erhältlich von Leistritz Corporation, Allendale, NJ) mit einer Rate von 0,397 g/min (0,00152 mol/min) unter Stickstoffatmosphäre eingetragen. Die Diisocyanat-Eintragsleitung wurde so eng an der Schnecke positioniert, dass jeder Durchgang des Schneckengewindes eine kleine Diisocyanatmenge an der Schnecke aufnimmt, was zu einer vollständigen Benetzung der Schnecke vor diesem Zugabepunkt und trockenen Schnecken hinter diesem Punkt führt. Der Extruder hatte vollständig ineinandergreifende Doppelstart-Schnecken über die gesamte Länge des Zylinders, die sich mit 100 Umdrehungen pro Minute drehen. Knetblöcke mit 20 mm Länge wurden in Zone 3, 4, und 5 positioniert. Polydimethylsiloxandiamin A, Charge 2, Molekulargewicht 5570, wurde in die zweite Zone mit einer Rate von 8,0 g/min

(0,00144 mol/min) eingespeist. Das Temperaturprofil für jede der 90-mm-Zonen war: Zone I – 30 °C; Zone 2 – 75 °C; Zone 3 – 120 °C; Zone 4 – 130 °C; Zone 5 – 140 °C; Zone 6 – 150 °C; Zone 7 – 155 °C; Zone 8 – 170 °C und Endkappe – 170 °C. Das resultierende segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wurde zu einem Strang mit 3 mm Durchmesser extrudiert, an Luft gekühlt und gesammelt. Die logarithmische Viskositätszahl, Modul, Spannung und Reißdehnung wurden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammen mit dem NCO : NH₂-Verhältnis angegeben.

In den Beispielen 2 und 3 wurden segmentierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymere wie in Beispiel 1 hergestellt und untersucht, außer daß die Diisocyanat-Eintragsraten 0,372 g/min (0,00142 mol/min) bzw. 0,350 g/min (0,00134 mol/min) betrugen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

In Vergleichsbeispiel 1 wurden 20 Gramm Polydimethylsiloxandiamin A, Charge 3, Molekulargewicht 5330, in einem 250-ml-Einhalsrundkolben unter Wärme und Vakuum gegeben und entgast. Ein Magnetrührstab wurde dann hinzugegeben, der Kolben mit Argon gereinigt und 170 Gramm Dichlormethan zugegeben. Eine Lösung aus 1,05 Gramm Methylen-dicyclohexylen-4,4'-diisocyanat in 3 ml Dichlormethan wurde zu der Diamin/Dichlormethan-Lösung unter Rühren rasch zugegeben. Die Viskosität erhöhte sich während der Zugabe des Diisocyanats. Das Rühren wurde 30 Minuten fortgesetzt. Die Lösung des segmentierten Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymers wurde dann aus dem Kolben in eine Petrischale gegossen und ein Film gebildet. Der Film wurde hinsichtlich logarithmischer Viskositätszahl, Modul, Spannung, Maximalbeanspruchung und Reißdehnung getestet. Die Ergebnisse und auch das NCO : NH₂-Verhältnis sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel	NCO : NH ₂	logarithmische Viskositätszahl (dl/g)	Modul (MN/m ²)	Maximalbeanspruchung (MN/m ²)	maximale Reißdehnung (%)
1	1,06 : 1	2,13	1,38	5,34	830
2	0,99 : 1	0,67	---	---	---
3	0,93 : 1	0,46	0,92	1,90	650
V1	1,07 : 1	0,50	1,16	1,92	650

Die Daten in Tabelle 1 zeigen, daß das Copolymer von Beispiel 1 eine viel höhere logarithmische Viskositätszahl und größere Festigkeit als Vergleichsbeispiel 1 hat, das ein ähnli-

ches NCO : NH₂-Verhältnis aufweist. Da auch die Menge an Diisocyanat im Vergleich zu dem Polydimethylsiloxandiamin verringert ist, sind die logarithmische Viskositätszahl, der Modul, die Spannung, die Maximalbeanspruchung und die Reißdehnung geringer.

Beispiele 4 bis 16 und Vergleichsbeispiel C2

5 In Beispiel 4 wurde Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat in Zone 6 des in den Beispielen 1 bis 3 verwendeten Extruders mit einer Rate von 1,32 g/min (0,00503 mol/min) eingetragen. Die Diisocyanat-Leitung streifte die Schneckengewindegänge. Polydimethylsiloxandiamin (erhalten von Shin-Etsu Silicones of America, Inc., als X-22-161A, Charge 110.050, Molekulargewicht 1630) wurde in Zone 7 des Extruders mit einer Geschwindigkeit von 7,7 g/min (0,00472 mol/min) eingespeist. Die Schnecken sind vollständig ineinandergreifende Doppelstart-Gegenlaufelemente mit 12 mm Schraubengang, die sich mit 100 Umdrehungen pro Minute drehen. Das Temperaturprofil für jede der 90-mm-Zonen betrug: Zone 1 bis 5 - Temperaturen nicht geregelt; Zone 6 - 55 °C; Zone 7 - 85 °C; Zone 8 - 150 °C und Endkappe - 180 °C. Das so gebildete segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wurde durch eine Düse extrudiert. Das erhaltene Extrudat hat einen Durchmesser von 3 cm. Das Extrudat wurde an Luft abgekühlt und gesammelt.

In Beispiel 5 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß das Diisocyanat mit einer Rate von 1,20 g/min (0,00458 mol/min) in die sechste Zone des 18-mm-Extruders eingetragen wurde. Polydimethylsiloxandiamin (Shin-Etsu X-22-161A, Charge 112.052, Molekulargewicht 1620) wurde mit einer Rate von 7,7 g/min (0,00475 mol/min) in die siebte Zone des Extruders eingespeist. Die Schneckengeschwindigkeit betrug 150 Umdrehungen pro Minute, und die Extrudertemperaturen waren: Zone 1 bis 5 - 40 °C; Zone 6 - 60 °C; Zone 7 - 100 °C; Zone 8 - 154 °C und Endkappe - 170 °C.

25 In Beispiel 6 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 5 hergestellt, außer daß das Diisocyanat mit einer Rate von 0,800 g/min (0,00305 mol/min) eingetragen wurde, das Polydimethylsiloxandiamin PS 510 war, das von Hills America Inc., Piscataway, NJ, erhalten wurde, das Molekulargewicht 2630 war, das Diamin mit einer Rate von 7,7 g/min (0,00293 mol/min) zugespeist wurde und die Temperatur von Zone 8 150 °C betrug.

In Beispiel 7 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 6 hergestellt, außer daß das Diisocyanat mit einer Rate von 0,762 g/min (0,00291 mol/min) eingetragen wurde.

5 In Beispiel 8, wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß das Diisocyanat mit einer Rate von 0,207 g/min (0,000790 mol/min) eingetragen wurde, das verwendete Polydimethylsiloxandiamin Diamin B, Charge 1, Molekulargewicht 10.700 war und das Diamin mit einer Rate von 7,9 g/min (0,000738 mol/min) eingetragen wurde.

10 In Beispiel 9 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 8 hergestellt, außer daß das Diisocyanat mit einer Rate von 0,205 g/min (0,000782 mol/min) eingetragen wurde.

In Beispiel 10 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 8 hergestellt, außer daß das Diisocyanat mit einer Rate von 0,201 g/min (0,000767 mol/min) eingetragen wurde.

15 In Beispiel 11 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 8 hergestellt, außer daß das Diisocyanat mit einer Rate von 0,197 g/min (0,000752 mol/min) eingetragen wurde.

20 In Beispiel 12 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß das Diisocyanat mit einer Rate von 0,112 g/min (0,000427 mol/min) eingetragen wurde, Polydimethylsiloxandiamin C, Molekulargewicht 22,300, anstelle von Diamin A verwendet wurde und mit einer Rate von 7,9 g/min (0,000354 mol/min) eingetragen wurde.

25 In Beispiel 13 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß das Diisocyanat mit einer Rate von 0,069 g/min (0,000263 mol/min) eingetragen wurde, das Polydimethylsiloxandiamin Diamin D, Charge Nr. 1, Molekulargewicht 37.800, anstelle von Diamin A verwendet wurde und Diamin D mit einer Rate von 8,0 g/min (0,000212 mol/min) eingetragen wurde.

30 In Beispiel 14 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 13 hergestellt, außer daß das Diamin mit einer Rate von 0,060 g/min (0,000229 mol/min) eingetragen wurde.

In Beispiel 15 wurde segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer durch Einspeisen von Polydimethylsiloxandiamin, Diamin F, Molekulargewicht 105.000, mit einer

Rate von 13,6 g/min (0,000130 mol/min) in Zone 5 eines Leistritz-34-mm-8-Zonen-Gegenlauf-Doppelschneckenextruders mit vollständigem Ineinandergreifen hergestellt.

Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat wurde in die offene Zone 6 mit einer Rate von 0,033 g/min (0,000126 mol/min) mit einer Eintragsleitung, die die Schnecken überstreicht, gegeben. Das Temperaturprofil für jede der 160 mm langen Zonen war: Zone 4 – 25 °C; Zone 5 – 50 °C; Zone 6 – 75 °C; Zone 7 – 120 °C; Zone 8 – 150 °C und Endkappe – 180 °C. Die Schneckengeschwindigkeit betrug 25 Umdrehungen pro Minute.

In Beispiel 16 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 1 hergestellt und getestet, außer das Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat mit einer Geschwindigkeit von 0,190 g/min (0,000725 mol/min) eingetragen wurde, und Diamin A durch ein homogenes Gemisch aus 25,0 Gew.-% Diamin A, Charge 2, Molekulargewicht 5.570, und 75,0 Gew.-% Diamin E, Charge 2, Molekulargewicht 50.200, das einen Tag vor der Reaktion gemischt wurde, und dieses Diamingemisch (berechnetes zahlenmittleres Molekulargewicht von 16.700) wurde mit einer Rate von 11,3 g/min (0,000677 mol/min) eingetragen.

In Vergleichsbeispiel C2 wurden 20 Gramm Polydimethylsiloxandiamin B, Charge 2, Molekulargewicht 10.500, in einem 250-ml-Einhalsrundkolben unter Wärme und Vakuum entgast. Ein Magnetührstab wurde dann zugegeben. Der Kolben wurde mit Argon gereinigt und 170 Gramm Dichlormethan zugegeben. Eine Lösung aus 0,50 Gramm Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat in 3 ml Dichlormethan wurde zu der Diamin/Dichlormethan-Lösung unter schnellem Rühren zugegeben. Die Viskosität nahm während der Zunahme des Diisocyanats zu. Das Rühren der Lösung wurde 30 Minuten fortgesetzt, um ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer zu bilden. Die Polymerlösung wurde dann aus dem Kolben in eine Petrischale gegossen, und man ließ sie trocknen, um einen Film zu bilden.

Die in jedem der Beispiele 4 bis 12 hergestellten Materialien wurden hinsichtlich der logarithmischen Viskositätszahl (IV) und der mechanischen Eigenschaften untersucht, und Vergleichsbeispiel C2 wurde hinsichtlich der logarithmischen Viskositätszahl untersucht. Die Ergebnisse zusammen mit den NCO : NH₂-Verhältnissen und dem Molekulargewicht des Polydimethylsiloxandiamins (Diamin MW) sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Bei- spiel	Diamin MW	NCO : NH ₂ - Verhältnis	IV (dl/g)	Modul (MN/m ²)	Maximalbean- spruchung (MN/m ²)	Reißdeh- nung (%)
4	1630	1,07:1	0,28	17,0	10,6	450
5	1620	0,96:1	0,19	8,69	5,70	480
6	2630	1,04:1	0,43	4,57	6,10	730
7	2630	0,99:1	0,27	3,56	5,23	680
8	10.700	1,07:1	1,52	0,68	3,46	970
9	10.700	1,06:1	0,90	0,68	2,46	820
10	10.700	1,04:1	0,75	0,60	1,54	840
11	10.700	1,02:1	0,65	0,60	1,06	470
C2	10.500	1,00:1	0,37	---	---	---
12	22.300	1,17:1	3,02	0,37	1,73	940
13	37.800	1,24:1	3,22	0,34	2,50	1170
14	37.800	1,08:1	1,31	0,19	0,59	510
15	105.000	0,97:1	2,51	0,34	0,31	500
16	5000/ 50.000	1,07:1	1,69	0,41	1,0	550

Wie aus den Daten in Tabelle 2 zu erkennen ist, nehmen bei höheren Verhältnissen von Diisocyanat zu Diamin die logarithmischen Viskositätszahlen der segmentierten Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymere zu. Beispiel 11 und Vergleichsbeispiel C2 zeigen, daß bei ähnlichen NCO : NH₂-Verhältnissen das hergestellte Material unter Verwendung des erfindungsgemäßen lösungsmittelfreien Verfahrens eine wesentlich höhere logarithmische Viskositätszahl aufweist, als das unter Verwendung eines herkömmlichen Lösungsmittelverfahrens hergestellte. Das Produkt von Beispiel 16 kann aufgrund der Unlöslichkeit des sich bildenden Polymers in dem Reaktionslösungsgemisch nicht unter Verwendung herkömmlicher Lösungsmittel-Herstellungsverfahren hergestellt werden.

Beispiele 17 bis 21

In Beispiel 17 wurde Polydimethylsiloxandiamin D, Charge Nr. 1, Molekulargewicht 37.800, mit einer Rate von 38,5 g/min (0,00102 mol/min) in die Rückseite der ersten Zone

eines Berstorff-Gleichdrall-Doppelschneckenextruders mit 40 mm Durchmesser und 1600 mm Länge eingetragen. Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat wurde mit einer Rate von 0,301 g/min (0.00115 mol/min) in den nach vorn gerichteten Teil der ersten Zone eingetragen, um ein NCO : NH₂-Verhältnis von 1,13 : 1 bereitzustellen. Die Diisocyanat-

- 5 Eintragsleitung überstrich die Schneckenschraubengänge. Vollständig ineinandergreifende Doppelstartschnecken wurden über die gesamte Länge des Zylinders verwendet, die sich mit 25 Umdrehungen pro Minute drehten. Das Temperaturprofil für jede der 160 mm-Zonen war: Zone 1 – 20 °C; Zone 2 – 100 °C; Zone 3 – 150 °C; Zonen 4 bis 9 – 180 °C; Zone 10 – 160 °C; Endkappe und Schmelzenpumpe – 180 °C. Das resultierende segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wurde zu einem Strang mit 3 mm Durchmesser extrudiert, an Luft gekühlt und gesammelt.

In Beispiel 18 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 17 hergestellt, außer daß die Schneckengeschwindigkeit 400 Umdrehungen pro Minute betrug.

- 15 In Beispiel 19 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 17 hergestellt, außer daß das Diamin in die Rückseite von Zone 8 eingetragen wurde und das Diisocyanat in die Vorderseite von Zone 8 mit der Eintragsleitung eingetragen wurde, die die Schnecken überstreicht. Die Schneckengeschwindigkeit betrug 400 Umdrehungen pro Minute. Das Temperaturprofil des Extruders war: Zone 1 – 20 °C; Zonen 2 bis 7 – 40 °C; Zone 8 – 50 °C; Zone 9 – 110 °C; Zone 10 – 140 °C; Endkappe und Schmelzenpumpe – 180 °C.

- 25 In Beispiel 20 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 17 hergestellt, außer daß die Diisocyanat-Eintragsleitung die Schnecken nicht berührte, die Schneckengeschwindigkeit betrug 400 Umdrehungen pro Minute und das Temperaturprofil des Extruders war: Zone 1 – 20 °C; Zonen 2 bis 7 – 40 °C; Zone 8 – 45 °C; Zone 9 – 100 °C; Zone 10 – 140 °C; Endkappe und Schmelzenpumpe – 180 °C.

- 30 In Beispiel 21 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 17 hergestellt, außer daß das Temperaturprofil des Extruders Zone 1 – 20 °C; Zone 2 – 100 °C; Zone 3 – 170 °C; Zonen 4 bis 9 – 220 °C; Zone 10 – 200 °C; Endkappe und Schmelzenpumpe – 220 °C war.

Die Temperatur der Schmelzenpumpe, die Schneckengeschwindigkeit und die effektive Extruderreaktionslänge für jedes Beispiel sind in Tabelle 3 angegeben. Jedes Material der Beispiele 17 bis 21 wurde hinsichtlich logarithmischer Viskositätszahl und physikalischer

Eigenschaften untersucht. Bei Auflösung in einem Lösungsmittel zur Untersuchung der physikalischen Eigenschaften wurden gelartige Teilchen in dem Copolymer von Beispiel 21 festgestellt und vor der Untersuchung ausfiltriert. Die logarithmische Viskositätszahl (IV), Modul, Maximalbeanspruchung und maximale Reißdehnung sind in Tabelle 3 angegeben.

5

Tabelle 3

Bei- spiel	Pumpen- temperatur (°C)	Schnecken- geschwindigkeit (U/min)	Reaktions- länge (L/D)	IV (dl/g)	Modul (MN/m ²)	Maximal- spannung (MN/m ²)	Reißdeh- nung (%)
17	180	25	38	1,45	0,31	0,37	410
18	180	400	38	1,59	0,33	0,39	470
19	180	400	10	1,91	0,35	0,60	650
20	180	400	10	1,79	0,34	0,52	550
21	220	25	38	1,17	0,14	0,17	560

Wie aus den Daten in Tabelle 3 zu erkennen ist, können durch Veränderung der Verfahrensbedingungen, auch wenn dasselbe Diamin und Diisocyanat verwendet und konstante NCO : NH₂-Verhältnisse aufrechterhalten werden, segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymere mit veränderten logarithmischen Viskositätszahlen hergestellt werden. Die Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit der Schnecken in dem Extruder erhöhte die logarithmischen Viskositätszahlen. Bei den längeren Verweilzeiten (38 L/D) führte die niedrigere Temperatur zu höheren logarithmischen Viskositätszahlen. Wird das Diisocyanat so eingetragen, daß die Eintragsleitung für das Diisocyanat die Schneckengewindengänge leicht überstreicht, erhöhte sich die Viskosität auch eher als bei Eintragung direkt in eine Zone, aufgrund der gleichmäßigeren Zugabe und innigen Vermischung des Diamins und des Diisocyanats.

Beispiele 22 bis 28

In Beispiel 22 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß das verwendete Diisocyanat Tetramethyl-m-xylylen-diisocyanat war, das mit einer Rate von 0,745 g/min (0,00305 mol/min) eingetragen wurde, und daß das Diamin PS 510, erhältlich von Hüls America, Inc., Molekulargewicht 2630, war, das mit einer Rate von 7,9 g/min (0,00300 mol/min) eingespeist wurde.

In Beispiel 23 wurde Polydimethylsiloxandiamin A, Charge 3, mit einer Rate von 76,1 g/min (0,0143 mol/min) in Zone 2 eines 10-Zonen-Berstorff-Gleichdrall-Doppelschneckenextruders mit 40 mm Durchmesser und 1600 mm Länge eingespeist. Der Extruder war mit vollständig selbstwischenden Doppelstartschnecken ausgestattet. Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat wurde in Zone 8 des Extruders mit einer Rate von 3,97 g/min (0,0163 mol/min) mit der Eintragseinleitung eingetragen, die die Schnecken überstreicht. Die Extruderschneckengeschwindigkeit betrug 100 Umdrehungen pro Minute und das Temperaturprofil für jede der 160-mm-Zone betrug: Zone 1 – 27 °C; Zonen 2 bis 8 – 60 °C; Zone 9 – 120 °C; Zone 10 – 175 °C und Endkappe – 180 °C. Das resultierende Polymer wurde zu einem Strang mit 3 mm Durchmesser extrudiert, in einem Wasserbad abgekühlt, pelletiert und gesammelt.

In Beispiel 24 wurden 95,70 Gramm Diamin A, Charge 1, Molekulargewicht 5280, in einem 1000-ml-Dreihalsrundkolben unter Wärme und Vakuum entgast. Ein mechanischer Kopfrührer wurde dann hinzugefügt, der Kolben mit Argon gereinigt und 800 ml Toluol zugegeben. Dann wurden 4,35 Gramm Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat tropfenweise zu der Diamin/Toluol-Lösung über etwa zwei Minuten zugegeben. Die Lösung wurde während der Zugabe schnell gerührt. Die Viskosität nahm bis zu einem Punkt zu, bei dem die Lösung – nach einer Stunde – nicht mehr gerührt werden konnte. Die Lösung wurde dann mit 60 ml 2-Propanol verdünnt, wobei man sie sich über Nacht vermischen ließ. Die erhaltene Lösung des segmentierten Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymers wurde dann aus dem Kolben in eine Petrischale gegossen, und man ließ sie trocknen, um einen Film zu bilden.

In Beispiel 25 wurden 125 Gramm Polydimethylsiloxandiamin A, Charge 2, Molekulargewicht 5.570, in einen 250-ml-Dreihalsrundkolben gefüllt, der mit einem mechanischen Rührer ausgerüstet war, und auf 185 °C unter Argonspülung erwärmt. Dann wurden 6,10 Gramm Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat tropfenweise zugegeben. Die Viskosität stieg mit jedem zugegebenen Tropfen leicht an, blieb aber leicht zu rühren. Nach der Diisocyanat-Zugabe wurde das heiße segmentierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymer in eine Schale zum Abkühlen und zur unmittelbaren Bildung eines Films gegossen.

In Beispiel 26, wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 23 hergestellt, außer daß das Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat mit einer Rate von 2,01 g/min (0,00824 mol/min) eingetragen wurde und daß das Diamin Diamin H war, Molekulargewicht 9.970, das mit einer Rate von 75,5 g/min (0,00760 mol/min) eingetragen wurde.

In Beispiel 27 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer durch Zuspeisen von Polydimethylsiloxandiamin, Diamin C, Molekulargewicht 22.300, mit einer Rate von 25,4 g/min (0,00114 mol/min) in Zone 5 eines Leistritz-34-mm-8-Zonen-Gegenlauf-Doppelschneckenextruders mit vollständigem Ineinandergreifen hergestellt. Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat wurde in die offene Zone 6 mit einer Rate von 0,306 g/min (0,00125 mol/min) mit einer Eintragsleitung eingetragen, die die Schnecken überstreicht. Das Temperaturprofil für jede der 120 mm langen Zonen war: Zone 4 – 25 °C; Zone 5 – 50 °C; Zone 6 75 °C; Zone 7 – 120 °C; Zone 8 – 150 °C und Endkappe – 180 °C. Die Schneckengeschwindigkeit betrug 45 Umdrehungen pro Minute.

In Beispiel 28 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 4 hergestellt, außer daß das Diisocyanat ein 50/50-Gemisch in bezug auf das Gewicht von Methylen-dicyclohexylen-4,4'-diisocyanat und Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat war, das mit einer Rate von 0,425 g/min (0,00168 mol/min) eingetragen wurde, und daß das Polydimethylsiloxandiamin Diamin I, Charge 1, Molekulargewicht 4.930, war, das mit einer Rate von 7,8 g/min (0,00158 mol/min) eingespeist wurde.

Die logarithmischen Viskositätszahlen und physikalischen Eigenschaften wurden für die Produkte der Beispiele 23, 26, 27 und 28 bestimmt. Die logarithmischen Viskositätszahlen wurden für die Produkte der Beispiele 22, 24 und 25 bestimmt. Die Ergebnisse und auch das Diamin-Molekulargewicht und das NCO : NH₂-Verhältnis sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Beispiel	Diamin MW	NCO : NH ₂ -Verhältnis	IV (dl/g)	Modul (MN/m ²)	Maximalspannung (MN/m ²)	maximale Reißdehnung (%)
22	2630	1,02:1	0,50	---	---	---
23	5330	1,14:1	0,46	5,43	1,79	310
24	5280	0,98:1	0,57	---	---	---
25	5570	1,11:1	0,60	---	---	---
26	9970	1,08:1	0,83	1,75	1,25	241
27	22.300	1,08:1	2,31	0,67	1,20	750
28	4930	1,06:1	0,51	2,48	1,92	450

Wie aus der Tabelle 4 zu erkennen ist, nimmt die logarithmische Viskositätszahl im allgemeinen mit zunehmendem Molekulargewicht des Diamins zu.

Tabelle 5 zeigt die Viskosität als Funktion der Scherrate bei 180 °C für Beispiel 2, Beispiel 23 und Beispiel 28.

5

Tabelle 5

Scherrate (1/s)	Viskosität (Poise)		
	Beispiel 2	Beispiel 23	Beispiel 28
0,10	---	83,7	---
1,00	---	82,8	---
1,58	---	82,3	---
2,51	---	81,0	---
3,98	---	80,2	---
6,31	49900	79,5	---
10,0	39900	78,9	---
15,8	31800	78,3	---
25,1	24000	76,4	5850
39,8	18300	74,9	4780
63,1	14200	71,7	3830
100	10600	68,0	2970
158	7670	---	2300
251	5410	---	1790
398	3760	---	1390
631	2560	---	1060
1000	1750	---	806
1580	1190	---	---
2510	798	---	---
3980	532	---	---

Wie aus den Daten in Tabelle 5 zu erkennen ist, besitzt das segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer von Beispiel 2, das mit Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat hergestellt wurde, das von einem Polymer erwartete strukturviskose Verhalten. Die Viskosität des segmentierten Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymers von

- Beispiel 23, das mit Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat hergestellt wurde, bleibt mit zunehmender Scherrate vergleichsweise konstant. Die Viskosität des Copolymers von Beispiel 23 ist auch zwei bis drei Größenordnungen kleiner als die des Copolymers von Beispiel 2 in diesem Bereich der Scherraten, trotzdem sind die logarithmischen Viskositätszahlen dieser Beispiele ähnlich. Die geringe Viskosität, in der Nähe des Newtonschen Verhaltens, der segmentierten Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymere, die mit Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat hergestellt wurden, kann bestimmte Verarbeitungsvorteile gegenüber der hohen Schmelzviskosität und dem strukurviskosen Verhalten von Materialien haben, die mit Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat hergestellt wurden. Das segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer von Beispiel 28, das aus einem Gemisch der beiden in den Beispielen 2 und 23 verwendeten Diisocyanate hergestellt wurde, hatte eine Viskosität zwischen denen der Copolymere der Beispiele 2 und 23, was veranschaulicht, daß die rheologischen Eigenschaften des Systems mit der geeigneten Auswahl der Diisocyanate angepaßt werden kann.
- Segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymere, die mit Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat hergestellt wurden, können mechanische Eigenschaften aufweisen, die völlig einzigartig gegenüber denen anderer segmentierter Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymere sind. Tabelle 5 zeigt den Scherspeichermodul (G) als Funktion der Temperatur und der Frequenz für die segmentierten Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymere der Beispiele 23 bzw. 2. Diese dynamisch-mechanischen Daten wurden unter Verwendung eines dynamisch-mechanischen Mark-II-Thermoanalysegerätes, das von Polymer Laboratories erhältlich ist, bei einer Beanspruchung von 0,8 % erhalten. Die Materialien liefen im Schermodus bei 0,3, 3 und 30 Hz über einen Temperaturbereich von -150 °C bis 200 °C mit einer Geschwindigkeit von 2 °C/min.

Tabelle 6

	Log[Speichermodul] (Pa)					
	Beispiel 2			Beispiel 23		
Temp. (°C)	0,3 Hz	3 Hz	30 Hz	0,3Hz	3 Hz	30 Hz
-150	---	---	---	7,92	7,92	7,92
-140	8,02	8,03	8,03	7,92	7,92	7,91
-130	8,02	8,02	8,03	7,92	7,91	7,91
-120	8,02	8,02	8,02	7,92	7,92	7,92

-110	7,76	7,92	7,97	7,86	7,91	7,92
-100	6,28	6,62	7,16	6,86	7,17	7,53
-90	5,94	6,05	6,26	6,40	6,51	6,77
-80	6,18	6,27	6,32	6,40	6,44	6,50
-70	7,20	7,23	7,30	6,62	6,63	6,66
-60	7,16	7,20	7,25	6,61	6,63	6,65
-50	6,69	6,73	6,74	6,49	6,52	6,53
-40	5,90	5,91	5,95	6,33	6,35	6,37
-30	5,87	5,89	5,91	6,32	6,35	6,36
-20	5,88	5,91	5,93	6,33	6,36	6,38
-10	5,90	5,93	5,96	6,34	6,37	6,40
0	5,92	5,95	5,98	6,35	6,38	6,40
10	5,92	5,97	6,00	6,36	6,39	6,41
20	5,91	5,97	6,01	6,36	6,40	6,42
30	5,88	5,97	6,02	6,36	6,40	6,43
40	5,83	5,95	6,02	6,37	6,41	6,44
50	5,76	5,91	6,00	6,37	6,42	6,45
60	5,65	5,85	5,97	6,39	6,43	6,46
70	5,54	5,77	5,93	6,41	6,44	6,47
80	5,44	5,68	5,87	6,42	6,46	6,48
90	5,34	5,57	5,80	6,44	6,47	6,49
100	5,25	5,48	5,70	6,45	6,48	6,50
110	5,14	5,40	5,61	6,45	6,49	6,51
120	5,01	5,31	5,53	6,45	6,49	6,51
130	4,83	5,21	5,45	6,44	6,48	6,50
140	4,59	5,09	5,38	6,38	6,46	6,48
150	4,29	4,94	5,29	6,25	6,34	6,39
160	3,86	4,74	5,19	4,70	5,03	5,56
170				3,80	2,45	3,57

Wie aus den Daten in Tabelle 6 zu erkennen ist, nimmt der Speichermodul des segmentierten Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymers von Beispiel 2 leicht von etwa -50

auf 50 °C zu, wobei dann über etwa 50 °C das Copolymer sich zu erweichen beginnt und der Lagermodul frequenzabhängig wird. Das segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer von Beispiel 23 besitzt einen höheren Speichermodul als das segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer von Beispiel 2 und zeigt eine allmähliche Zunahme zwischen etwa -50 und 150 °C. Bei 150 °C fällt der Speichermodul wie in einem Schmelzübergang steil ab. Weiter ist der Scherspeichermodul des segmentierten Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymers von Beispiel 23 von 0,3 bis 30 Hz nicht frequenzabhängig.

Beispiel 29

Die Pellets von Beispiel 23 wurden in die Spritzgußvorrichtung Arburg 170 CMD All-rounder 150-45 eingetragen und unter Verwendung einer hexagonalen Flachdüse mit Beschriftung geformt. Die Schneckentemperaturen der Spritzgußvorrichtung waren: Zone 1 – 124 °C, Zone 2 – 132 °C, Zone 3 – 160 °C und Düse – 162 °C. Ein gesonderter Härtungsschritt war aufgrund der thermoplastischen elastomeren Natur dieses segmentierten Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymers nicht notwendig. Die erhaltenen spritzgußgeformten Proben waren sofort nach dem Ausstoß aus der Form völlig fest. Diese Proben waren nicht klebrig und nicht ölig, es gab keinen Verlust an Klarheit aufgrund des Formungsvorganges und der spritzgegossene Teil behielt alle Einzelheiten der Buchstaben der ursprünglichen Form. Die logarithmische Viskositätszahl der Probe nach dem Schmelzgießvorgang betrug 0,47 dl/g, was zeigt, daß keine Zersetzung stattgefunden hatte.

Beispiele 30 bis 32 und Vergleichsbeispiel C3

In Beispiel 30 wurde Polycarbodiimid-modifiziertes Methylendiphenylendiisocyanat, ISONATE™ 143L, erhältlich von Dow Chemical Co., mit einer Rate von 0,298 g/min (0,00206 Äquivalente Isocyanat/min) in die erste Zone eines Leistritz-Gegenlauf-Doppelschneckenextruders mit 18 mm Durchmesser und 720 mm Länge mit der Diisocyanat-Leitung eingetragen, die die Schneckengewindgänge überstreicht. Diamin A, Charge 3, Molekulargewicht 5330, wurde in Zone 2 des Extruders mit einer Rate von 6,1 g/min (0,00114 mol/min) eingespeist, um ein NCO : NH₂-Verhältnis von 0,90 : 1 bereitzustellen. Die Schnecken waren vollständig ineinandergreifende Doppelstartelemente mit 12 mm Schraubengang, die sich mit 100 Umdrehungen pro Minute drehten. Das Temperaturprofil für jede der 90-mm-Zonen war: Zone 1 – 30 °C; Zone 2 – 33 °C; Zone 3 – 38 °C; Zone 4 – 50 °C; Zone 5

– 50 °C; Zone 6 – 77 °C; Zone 7 – 150 °C; Zone 8 – 180 °C und Endkappe – 180 °C. Das erhaltene Extrudat, 3 cm Durchmesser, wurde in Luft abgekühlt und gesammelt. Dieses segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer war lösungsmittelbeständig, quellte jedoch in Tetrahydrofuran. Das Produkt hatte eine Shore-A-Härte von 44. Die logarithmische Viskositätszahl konnte aufgrund der Unlöslichkeit des Copolymers in Tetrahydrofuran und Chloroform nicht bestimmt werden.

In Beispiel 31 wurde 1,6-Diisocyanatohexan mit einer Rate von 0,999 g/min (0,00595 mol/min) in die erste Zone eines Leistritz Gegenlaug-Doppelschneckenextruders mit 34 mm Durchmesser und 1200 mm Länge eingetragen. Diamin I, Charge 2, Molekulargewicht 5260, wurde in Zone 1 des Extruders mit einer Rate von 29,7 g/min (0,00565 mol/min) zugegeben. Die Schnecken waren vollständig ineinandergreifende Doppelstartelemente mit 12 mm Schraubengang, die sich mit 75 Umdrehungen pro Minute drehten. Das Temperaturprofil für jede der 120-mm-Zonen war: Zone 1 – 30 °C; Zonen 2 bis 6 – 150 °C; Zone 7 – 190 °C; Zone 8 – 220 °C; Zone 9 – 220 °C; Zone 10 – 180 °C und Endkappe – 170 °C. Das erhaltene Extrudat wurde in einem Wasserbad abgekühlt und gesammelt. Dieses segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer war lösungsmittelbeständig, quellte jedoch in Tetrahydrofuran. Das Produkt hatte eine Shore-A-Härte von 34. Die logarithmische Viskositätszahl konnte aufgrund der Unlöslichkeit des Produktes in Tetrahydrofuran und Chloroform nicht wie in anderen Beispielen bestimmt werden.

In Beispiel 32 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß das Diisocyanat Isophorondiisocyanat war, das mit einer Rate von 0,338 g/min (0,00152 mol/min) eingetragen wurde, und daß das Diamin A, Charge 3, Molekulargewicht 5330 mit einer Rate von 8,0 g/min (0,00150 mol/min) eingespeist wurde. Die logarithmische Viskositätszahl dieses Materials war 1,89 dl/g. Die physikalischen Eigenschaften des Lösungsgußfilmes waren: Modul – 1,52 MN/m², Zugfestigkeit – 3,61 MN/m² und Reißdehnung – 650 %.

In Vergleichsbeispiel C3 wurden 96,07 Gramm Diamin A, Charge 1, Molekulargewicht 5280, in einem 1000-ml-Dreihalsrundkolben unter Wärme und Vakuum entgast. Ein mechanischer Kopfrührer wurde dann hinzugefügt, der Kolben mit Argon gereinigt und 800 ml Toluol zugegeben. Isophorondiisocyanat (3,97 g) wurde tropfenweise zu der Diamin/Toluol-Lösung über einen Zeitraum von zwei Minuten zugegeben. Diese Lösung wurde während der Zugabe schnell gerührt. Die Viskosität nahm während der Zugabe des Diisocyanats zu; das Rühren der Lösung wurde weitere zweieinhalb Stunden nach der Zugabe des Diisocyanats

fortgesetzt. Die Lösung des segmentierten Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymers wurde dann mit zusätzlichen 40 ml 2-Propanol verdünnt, und man ließ sich dies über Nacht vermischen. Die Copolymer-Lösung wurde dann aus dem Kolben in eine Petrischale gegossen, und man ließ diese trocknen, um einen Film zu bilden. Das Produkt, das ein NCO : NH₂-Verhältnis von 0,98 : 1 hatte, besaß eine logarithmische Viskositätszahl von 0,53, die signifikant geringer als die von Beispiel 32 war.

Beispiele 33 bis 36

In Beispiel 33 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer mit demselben 18-mm-Extruder wie das segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer von Beispiel 1 hergestellt. Polydimethylsiloxandiamin (X-22-161A, Charge 409.073, Molekulargewicht 1620, erhältlich von Shin-Etsu Silicones of America) wurde mit einer Rate von 7,86 g/min (0,00485 mol/min) zusammen mit Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat mit einer Rate von 1,27 g/min (0,00485 mol/min) in Zone 3 des Extruders eingetragen. Die Schneckengeschwindigkeit betrug 57 Umdrehungen pro Minute, und das Temperaturprofil war: Zone 1 – 30 °C; Zone 2 – 40 °C; Zone 3 – 58 °C; Zone 4 – 150 °C; Zone 5 – 190 °C; Zonen 6 bis 8 – 220 °C und Endkappe – 220 °C. Das Produkt hatte ein NCO : NH₂-Verhältnis von 1 : 1. Die Shore-A-Härte betrug 43.

In Beispiel 34 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 33 hergestellt. Polydimethylsiloxandiamin (PS 510, Molekulargewicht 2.630, erhältlich von Hüls America, Inc.) wurde mit einer Rate von 7,93 g/min (0,00302 mol/min) zusammen mit Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat mit einer Rate von 0,915 g/min (0,00349 mol/min) in Zone 4 des Extruders eingetragen. Die Schneckengeschwindigkeit betrug 57 Umdrehungen pro Minute, und das Temperaturprofil war: Zone 1 – 30 °C; Zone 2 – 30 °C; Zone 3 – 34 °C; Zone 4 – 53 °C; Zone 5 – 120 °C; Zone 6 – 180 °C; Zone 7 – 200 °C und Zone 8 und Endkappe – 220 °C. Dieses Produkt hatte ein NCO : NH₂-Verhältnis von 1,16 : 1.

In Beispiel 35 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 34 hergestellt, außer daß das Diisocyanat mit einer Rate von 0,167 g/min (0,000637 mol/min) eingetragen wurde und daß Diamin B, Charge 1, Molekulargewicht 10.700, wurde mit einer Rate von 6,20 g/min (0,000579 mol/min) in die fünfte Zone des Extruders eingetragen. Die Schneckengeschwindigkeit betrug 75 Umdrehungen pro Minute, und das Temperaturprofil war: Zonen 1 bis 3 – 30 °C; Zone 4 – 36 °C; Zone 5 – 62 °C; Zo-

ne 6 – 150 °C; Zone 7 – 200 °C und Zone 8 und Endkappe – 220 °C. Das Produkt hatte ein NCO : NH₂-Verhältnis von 1,10 : 1. Die Shore-A-Härte war 16.

In Beispiel 36 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 34 hergestellt, außer daß sowohl das Diisocyanat mit einer Rate von
5 0,0886 g/min (0,000338 mol/min) als auch Diamin C, Molekulargewicht 22.300, mit einer Rate von 6,24 g/min (0,000280 mol/min) in die fünfte Zone des Extruders eingetragen wurde. Die Schneckengeschwindigkeit betrug 75 Umdrehungen pro Minute, und das Temperaturprofil war: Zonen 1 bis 4 – 30 °C; Zone 5 – 60 °C; Zone 6 – 150 °C; Zone 7 – 200 °C und Zone 8 und Endkappe – 220 °C. Das NCO : NH₂-Verhältnis des Produktes war 1,19 : 1. Die
10 Shore-A-Härte war 15.

Die segmentierten Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymere der Beispiele 33 bis 36 waren in üblichen organischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Chloroform, Toluol, Isopropanol und Gemischen von diesen unlöslich, trotzdem waren sie alle extrudierbar, nahezu klar hinsichtlich der Farbe, völlig elastisch, mit glatter Oberfläche verarbeitbar und hatten
15 keine Öligkeit bei der Berührung. Die Unlöslichkeit zeigt zumindest das Vorhandensein eines linearen Monomers mit sehr hohem Molekulargewicht; es existiert das Potential für verzweigte oder vernetzte Arten. Deshalb konnte keine der Materialeigenschaften in derselben Weise wie in den vorherigen Beispielen bestimmt werden; sondern die segmentierten Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymere der Materialien der Beispiele 33 bis 36 waren
20 fest, elastisch und leicht verarbeitbar. Höhere Verarbeitungstemperaturen, gutes Mischen, kurze Verweilzeiten und gegebenenfalls hohe NCO : NH₂-Verhältnisse ergeben diese festen, unlöslichen und verarbeitbaren Materialien.

Beispiele 37 bis 41

In Beispiel 37, wurde Diamin A, Charge 1, Molekulargewicht 5280, mit einer Rate von
25 40,2 g/min (0,00761 mol/min) in die zweite Zone eines Leistritz-Gegenlauf-Doppelschneckenextruders mit 34 mm Durchmesser und 1200 mm Länge eingespeist und Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat tropfenweise in Zone 7 mit einer Rate von 1,995 g/min (0,00761 mol/min) gegeben. Vollständig ineinandergreifende Doppelstartschnecken wurden über die gesamte Länge des Zylinders verwendet, die sich mit 50 Umdrehungen pro
30 Minute drehen. Das Temperaturprofil für jede der 120-mm-Zonen war: Zone 1- 20 °C; Zonen 2 bis 6 – 50 °C; Zone 7 – 75 °C; Zone 8 – 130 °C; Zone 9 – 160 °C; Zone 10 – 190 °C; Endkappen – 200 °C. Vakuum wurde auf Zone 9 aufgezogen. Das erhaltene segmentierte

Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wurde zu einem Strang mit 1 cm Durchmesser extrudiert, in Luft abgekühlt und gesammelt. Die physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 7 gezeigt.

5 In Beispiel 38 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 37 hergestellt, außer daß Quarzstaub (CAB-O-SIL™ M-7D, Cabot Corporation) mit einer Rate von 2,22 g/min zu Zone 1 des Extruders zugegeben wurden, die Schneckengeschwindigkeit 100 Umdrehungen pro Minute und die Temperatur von Zone 7 80 °C betrug.

10 In Beispiel 39 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 38 hergestellt, außer daß Calciumcarbonat mit einer Rate von 4,95 g/min zu Zone 1 des Extruders anstelle von Quarzstaub zugegeben wurde. Das Calciumcarbonat war in einem Vakuumofen bei 90 °C 1 Stunde unmittelbar vor der Zugabe zu dem Extruder getrocknet worden.

15 In Beispiel 40 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 39 hergestellt, außer daß Calciumcarbonat mit einer Rate von 17,9 g/min zugegeben wurde.

20 In Beispiel 41 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 39 hergestellt, außer daß Ruß (ELFTEX™ 8 GP-3199, erhältlich von Cabot Corporation) mit einer Rate von 4,72 g/min anstelle des Calciumcarbonats zugegeben wurde. Der Ruß war in einem Vakuumofen bei 90 °C 2 Stunden unmittelbar vor der Zugabe zu dem Extruder getrocknet worden.

25 Die Shore-A-Härte und die Spannungseigenschaften des segmentierten Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymers von Beispiel 37 und der gefüllten segmentierten Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymere der Beispiele 38 bis 41, von denen jedes ein NCO : NH₂-Verhältnis von 1 : 1 hatte, wurden bestimmt und sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7

Bei- spiel	Additiv	Shore-A-Härte	Modul (MN/m ²)	Maximalspan- nung (MN/m ²)	Reißdehnung (%)
37	keins	45	1,39	3,83	630
38	5,0 Gew.-% Quarzstaub	40	1,74	2,02	410
39	10,5 Gew.-%	42	1,43	1,96	681

	Calciumcarbonat				
40	29,7 Gew.-% Calciumcarbonat	50	1,52	1,34	502
41	10,0 Gew.-% Ruß	45	2,26	3,27	420

Beispiel 42

In Beispiel 42 wurde ein segmentiertes Polytrifluorpropylmethyldimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 5 hergestellt, außer daß das Diamin Diamin G, Molekulargewicht 3.440, war, bei dem 95 mol% der organischen Gruppen, die an dem Silikon angebracht waren, Methyl und 5 mol% Trifluorpropyl waren. Dieses fluoridierte Diamin wurde mit einer Rate von 8,0 g/min (0,00147 mol/min) und Methylen-dicyclohexylene-4,4'-diisocyanat mit einer Rate von 0,403 g/min (0,00154 mol/min) eingetragen. Die logarithmische Viskositätszahl des erhaltenen Produktes betrug 0,64 g/dl, der Modul 1,08 MN/m², die Zugfestigkeit 2,38 MN/m² und die Reißdehnung 710 %.

Beispiel 43

In Beispiel 43 wurde ein segmentiertes Polydimethyldiphenylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer unter Verwendung der Extruder- und Schneckengestaltung von Beispiel 34 hergestellt. Das Diamin, Diamin J, Charge 1, war ein Polydiphenyldimethylsiloxandiamin mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 9.330. Dieses Diamin und Methylen-dicyclohexylene-4,4'-diisocyanat wurden in Zone 1 des Extruders eingetragen, das Diamin mit einer Rate von 6,56 g/min (0,000703 mol/min) und das Diisocyanat mit einer Rate von 0,204 g/min (0,000779 mol/min). Die Schneckengeschwindigkeit betrug 75 Umdrehungen pro Minute, und das Temperaturprofil war: Zone 1 – 22 °C; Zone 2 – 22 °C; Zone 3 – 50 °C; Zone 4 – 100 °C; Zone 5 – 140 °C; Zonen 6 und 7 – 180 °C; Zone 8 und Endkappe – 220 °C. Das Produkt, das ein NCO : NH₂-Verhältnis von 1,11 : 1 aufwies, hatte eine Shore A-Härte von 16. Das Produkt war aufgrund der hohen Verarbeitungstemperatur und dem hohen NCO : NH₂-Verhältnis unlöslich in Tetrahydrofuran, Chloroform und Gemischen aus Toluol und Isopropanol.

Beispiel 44

In Beispiel 44 wurde ein segmentiertes Polydimethyldiphenylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer unter Verwendung der Extruder- und Schneckengestaltung von Beispiel 1 hergestellt. Ein Gemisch aus 75 Gewichtsteilen Polydimethylsiloxandiamin B, Charge 1, Molekulargewicht 10.700, und 25 Gewichtsteilen Diamin J, Charge 2, Poly(dimethyldiphenyl siloxan)diamin, Molekulargewicht 9.620, wurde hergestellt. Das zahlenmittlere Molekulargewicht dieses Gemisches war 10.400. Dieses Diamingemisch und Dicyclohexylmethan-4,4-Diisocyanat wurde in die fünfte Zone des Extruders eingetragen, das Diamin mit einer Rate von 8,72 g/min (0.000838 mol/min) und das Diisocyanat mit einer Rate von 0,217 g/min (0,000828 mol/min). Die Schneckengeschwindigkeit betrug 50 Umdrehungen pro Minute, und das Temperaturprofil war: Zonen 1 bis 5 – 22 °C; Zone 6 – 80 °C; Zone 7 – 150 °C; Zone 8 – 170 °C und Endkappe 220 °C. Das Produkt, das ein NCO : NH₂-Verhältnis von 0,99 aufwies, hatte eine Shore-A-Härte von 32.

Beispiel 45

In Beispiel 45 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer in einem Haake-TW-100-Kegel-Doppelschneckenextruder, erhältlich von Haake, Inc., Paramus, N.J., der vollständig ineinandergreifende Schnecken mit 32-26 mm Durchmesser aufwies (Nr. 5572211), hergestellt. Diamin A, Charge 1, Molekulargewicht 5280, wurde mit einer Rate von 7,36 g/min (0.00139 mol/min) in den Eingang des Extruders eingetragen. Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat wurde in den Zuführungseingang des Extruders mit einer Rate von 0,387 g/min (0,00150 mol/min) eingetragen. Die Schnecken drehten sich mit 75 Umdrehungen pro Minute. Das Extrudertemperaturprofil war: Zuführungseingang – 20 °C, Zone 1 – 84 °C, Zone 2 – 150 °C und Zone 3 – 160 °C.

Eine dreischichtige Struktur wurde unter Verwendung eines CLOERENTTM-5-Schicht-Koextrusions-Speisestutzens hergestellt. Die Endkappe des Haake-Extruders und die Halsrohrzuführung in dem Speisestutzen wurden bei 1600 °C gehalten. Das segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wurde als eine der äußeren Schichten extrudiert. Die mittlere Schicht war ein Ethylenvinylacetat (BYNELTM CXA 2002, erhältlich von DuPont Chemical Co.), das mit 227 g/min durch einen Leistritz-Gleichdrall-Doppelschneckenextruder mit 34 mm Durchmesser und einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 42 : 1 verarbeitet wurde. Die dritte Schicht war ein Polypropylen-ethylen-Copolymer (SHELLTM 7CO5N, erhältlich von Shell Chemical Co.), das mit insgesamt

530 g/min durch zwei parallele Extruder verarbeitet wurde: einem BERLYN™-Einschneckenextruder mit 5,08 cm (2,00 in) Länge und einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 30 : 1 und einem Killion-Einschneckenextruder mit 3,18 cm (1,25 in) Länge und einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 24 : 1. Die vier Polymerströme wurden jeweils getrennten Anschlüssen des CLOEREN™-Speisestutzens zugeführt, der mit einem Wählerstopfen ausgestattet war, um einen geschichteten Strom herzustellen. Eine 25,4-cm- (10,0-in-) -Düse wurde verwendet, um die koextrudierte Struktur zu einem Film zu gießen. Sowohl der Speisestutzen als auch die Düse wurden bei 177 °C betrieben. Der Film wurde auf eine Chromwalze mit einem Gummiwalzenspalt mit 68,9 m/min gegossen, um einen Trennfilm mit 56 Mikrometer Dicke zu bilden. Drei Kontaktkleberbänder: Nr. 371 Behälterverschlußband, Nr. 810 Scotch Brand Magic Tape® und Nr. 232 Maskierungsband, jeweils erhältlich von 3M Co., St. Paul, MN., wurden gegen die Trennfläche des segmentierten Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymers gelegt und viermal mit einer 1,13-kg- (2,5-lb-) -Walze gewalzt. Die Ablösewerte wurden bei einer Geschwindigkeit von 229 cm/min (90 in/min) und 180° Ablöswinkel bestimmt, nachdem die Proben zumindest 4 Stunden bei 50 % relativer Feuchte und 22,2 °C gehalten wurden. Das abgezogene Band wurde dann auf ein Glas gelegt, daß gründlich mit Ethylacetat gereinigt worden war. Die Readhäsionswerte zu dem Glas wurden dann unter Verwendung desselben Verfahrens bestimmt. Die Readhäsionswerte zu Glas wurden mit der Glas-Adhäsion eines Streifens desselben Bandes verglichen, der sich nicht in Kontakt mit dem koextrudierten Trennmaterial befunden hatte. Die prozentuale Beibehaltung hinsichtlich der Glas-Readhäsion des Bandes, das sich in Kontakt mit der Trennschicht befunden hatte, im Vergleich zu der Adhäsion des Bandes, das sich nicht in Kontakt mit der Trennschicht befunden hatte, wurde berechnet. Die Ausgangsablösewerte und die prozentuale Beibehaltung hinsichtlich der Readhäsion sind in Tabelle 8 gezeigt.

25

Tabelle 8

	Ablösewert	Readhäsion
	(g/in)	Beibehaltung
Nr. 371 Behälterverschlußband	17	82 %
Nr. 810 Scotch Magic Tape	21	79 %
Nr. 232 Maskierungsband	38	96 %

Beispiel 46

In Beispiel 46 wurde Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat in die fünfte Zone eines 18-mm-Gleichdrall-Doppelschneckenextruders mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 40 : 1 (erhältlich von Leistritz Corporation, Allendale, N.J.) mit einer Rate von 0,0753 g/min (0,000309 mol/min) eingetragen. Der Extruder hatte vollständig ineinandergreifende Doppelstartschnellen über die gesamte Länge des Zylinders, die mit 100 Umdrehungen pro Minute rotierten. Polydimethylsiloxandiamin C, Molekulargewicht 22.300, wurde in die fünfte Zone mit einer Rate von 6,24 g/min (0,000280 mol/min) eingespeist. Das Temperaturprofil für jede der 90 mm langen Zonen war: Zonen 1 bis 4 – 30 °C; Zone 5 – 50 °C; Zone 6 – 120 °C; Zone 7 – 150 °C; Zone 8 – 180 °C und Endkappe – 180 °C. Das erhaltene segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wurde zu einem Strang mit 3 mm Durchmesser extrudiert, in Wasser gekühlt und pelletiert. Das pelletierte Material wurde dann in einen Einschnellenextruder mit 1,91-Durchmesser (3/4 inch) (Haake) eingetragen, der sich mit 85 Umdrehungen pro Minute drehte. Das Temperaturprofil des Extruders war: Zone 1 – 163 °C; Zone 2 – 171 °C und Zone 3 – 179 °C. Halsrohr- und Düsentemperaturen betrugen 179 °C. Das Extrudat wurde dann aus dieser 12,7-cm-Düse zu einem 0,3 mm dicken Film gegossen. Die Ablöseuntersuchung wurde wie in Beispiel 45 durchgeführt, wobei die Ergebnisse in Tabelle 9 angegeben sind.

Tabelle 9

	Ablösewert	Readhäsion
	(g/in)	Beibehaltung
Nr. 371 Behälterverschlußband	60	70
Nr. 810 Scotch Magic Tape	24	98 %
Nr. 232 Maskierungsband	89	79 %

Beispiel 47

In Beispiel 47 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer in einem Stiftmischer mit 7,62 cm (3,00 in) Innendurchmesser und mit 20 cm (8 in) Mischlänge hergestellt. Dieser zylindrische kontinuierliche Mischer wies einen Mehrfach-Impeller auf, der sich zwischen stationären Stäben drehte, die an der Innenseite des Zylinders befestigt waren. Die Stäbe waren radial in 90°-Intervallen entlang der Mischerlänge sowohl an der

rotierenden Welle aus auch an der Innenwand des Zylinders befestigt. Der Weiterleitungsdruck für das Reaktionsmaterial wurde mit Einspeisungspumpen für die beiden Reaktanten erzeugt. Polydimethylsiloxandiamin A, Charge 1, Molekulargewicht 5280, wurde an der Rückseite des Stabmischers mit einer Rate von 157 g/min (0,0297 mol/min) und bei einer

5 Temperatur von 117 °C eingespeist. 10 cm weiter unten von dem Zylinder des Stabmischers wurde Methylen-dicyclohexylen-4,4'-diisocyanat mit einer Rate von 7,79 g/min (0,0297 mol/min) eingespeist. Die Mischerzylinder- und Ausgangsrohrtemperaturen waren auf 180 °C eingestellt. Die Impellerdrehgeschwindigkeit betrug 100 Umdrehungen pro Minute. Das erhaltene segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer besaß eine logarithmi-

10 sche Viskositätszahl von 0,36 dl/g, einen Modul von 0,77 MN/m², eine Zugfestigkeit von 0,90 MN/m², eine Reißdehnung von 490 % und eine Shore-A-Härte von 20.

Beispiel 48

In Beispiel 48, wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer unter Verwendung desselben Stabmischeraufbaus wie in Beispiel 47 hergestellt. Polydi-

15 methylsiloxandiamin A, Charge 1, Molekulargewicht 5280, wurde auf 160 °C erwärmt und mit einer Rate von 166 g/min (0,0314 mol/min) eingespeist, und Tetramethyl-

m-xylylendiisocyanat wurde mit einer Rate von 7,69 g/min (0,0315 mol/min) wie in Beispiel 47 eingespeist. Die Impellerdrehung betrug 125 Umdrehungen pro Minute. Das erhaltene segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer hatte eine logarithmische

20 Viskositätszahl von 0,43 dl/g, einen Modul von 2,71 MN/m², eine Zugfestigkeit von 1,48 MN/m², eine Reißdehnung von 380 % und eine Shore-A-Härte von 46.

Beispiel 49

In Beispiel 49 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer durch Einspeisen von Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat mit einer Rate von 0,462 g/min

25 (0,00189 mol/min) in die Lüftungsöffnung (Zone 2) eines Einschneckenextruders von C. W. Brabender (Typ 302) mit 1,91 cm (0,75 in) Durchmesser hergestellt, der mit einer Haake-Rheodrive-5000-Motoreinheit angetrieben wurde. Polydimethylsiloxandiamin A, Charge 1, Molekulargewicht 5280, wurde ebenfalls in diese Zone als gesonderter Strom mit einer Rate von 9,99 g/min (0,00189 mol/min) eingespeist. Das Temperaturprofil des Extruders war: Ein-

30 tragszone – wassergekühlt; Zone 1 – 115 °C; Zone 2, 3 und Endkappe – 180 °C. Die Schne-

cke drehte sich mit 100 Umdrehungen pro Minute. Das erhaltene Material war klar und hatte eine logarithmische Viskositätszahl von 0,34 dl/g.

Beispiele 50 bis 57

Die Beispiele 50 bis 57 veranschaulichen die Verwendung von Polyisocyanaten in dem
5 erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von segmentierten Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-Copolymeren.

In Beispiel 50 wurde Polydimethylsiloxandiamin A, Charge 4, Molekulargewicht 5.310, mit einer Rate von 59,9 g/min (0,0113 mol/min) in Zone 8 eines Berstorff-Gleichdrall-Doppelschneckenextruders mit 40 mm Durchmesser und 1600 mm Länge eingetragen. Ein
10 Gemisch aus 10 Gewichtsteilen DESMODUR N-3300 (Polyisocyanat mit einem NCO-Äquivalentgewicht von 195, Bayer, Pittsburgh, PA 15205) und 90 Gewichtsteilen Methylen-dicyclohexylen-4,4'-diisocyanat wurde mit einer Rate von 3,20 g/min (0,0236 Äquivalente NCO/min) in Zone 8 eingetragen, um ein NCO : NH₂-Verhältnis von 1,00 : 1,00 bereitzustellen. Die Diisocyanat-Eintragsleitung überstrich die Schneckengewindegänge leicht. Vollständig
15 ineinandergreifende Doppelstartschnecken, die bei 100 Umdrehungen pro Minute rotierten, wurden über die gesamte Länge des Zylinders verwendet. Das Temperaturprofil für jede der 160-mm-Zonen war: Zonen 1 bis 7 eingestellt auf 25 °C; Zone 8 – 60 °C; Zone 9 – 120 °C; Zone 10 – 182 °C; Endkappe und Schmelzenpumpe – 180 °C. Das erhaltene segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wurde zu einem Streifen mit 3 mm
20 Durchmesser extrudiert, in Luft gekühlt und gesammelt. Das Produkt hatte eine logarithmische Viskositätszahl von 0,63.

In Beispiel 51 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 50 hergestellt. Polydimethylsiloxandiamin D, Charge 2, Molekulargewicht 34,800, wurde mit einer Rate von 61,0 g/min (0,00175 mol/min) eingetragen, und das Polyisocyanat-Gemisch wurde mit einer Rate von 0,475 g/min (0,00351 Äquivalenten NCO/min)
25 in Zone 8 eingetragen, um ein NCO : NH₂-Verhältnis of 1,00 : 1,00 bereitzustellen. Das Produkt hatte eine logarithmische Viskositätszahl von 1,20.

In Beispiel 52 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 51 hergestellt. Ein Gemisch aus 10 Gewichtsteilen MONDUR 489 (Polyisocyanat mit einem NCO-Äquivalentgewicht von 137, Bayer, Pittsburgh, PA 15205) und
30 90 Gewichtsteilen Methylen-dicyclohexylen-4,4'-diisocyanat wurde mit einer Rate von 0,462 g/min (0,00351 Äquivalenten NCO/min) in Zone 8 eingetragen, um ein NCO : NH₂-

Verhältnis von 1,00 : 1,00 bereitzustellen. Das Produkt hatte eine logarithmische Viskositätszahl von 1,12.

5 In Beispiel 53 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 51 hergestellt. Ein Gemisch aus 10 Gewichtsteilen MONDUR 489 (Bayer, Pittsburgh, PA 15205) und 90 Gewichtsteilen Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat wurde mit einer Rate von 0,483 g/min (0,00367 Äquivalenten NCO/min) in Zone 8 eingetragen, um ein NCO : NH₂-Verhältnis von 1,05 : 1,00 bereitzustellen. Das Produkt hatte eine logarithmische Viskositätszahl von 1,03.

10 In Beispiel 54 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 50 hergestellt. Polydimethylsiloxandiamin F, Molekulargewicht 105.000, wurde mit einer Rate von 60,1 g/min (0,000572 mol/min) eingetragen, und das DESMODUR N-3300/Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat-Gemisch wurde mit einer Rate von 0,155 g/min (0,00114 Äquivalenten NCO/min) in Zone 8 eingetragen, um ein NCO : NH₂-Verhältnis von 1,00 : 1,00 bereitzustellen. Das Produkt hatte eine logarithmische Viskositätszahl von 1,22.

15 In Beispiel 55 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 54 hergestellt. Das Polyisocyanat-Gemisch wurde mit einer Rate von 0,171 g/min (0,00126 Äquivalenten NCO/min) in Zone 8 eingetragen, um ein NCO : NH₂-Verhältnis von 1,10 : 1,00 bereitzustellen. Das Produkt hatte eine logarithmische Viskositätszahl von 1,36.

20 In Beispiel 56 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 54 hergestellt. Das Polyisocyanat-Gemisch wurde mit einer Rate von 0,186 g/min (0,00137 Äquivalenten NCO/min) in Zone 8 eingetragen, um ein NCO : NH₂-Verhältnis von 1,20 : 1,00 bereitzustellen. Das Produkt hatte eine logarithmische Viskositätszahl von 1,64.

25 In Beispiel 57 wurde ein gefülltes segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 50 hergestellt. 3 Gewichtsteile Polydimethylsiloxandiamin D, Charge 2, Molekulargewicht 34.800, wurden mit 4 Gewichtsteilen Al₂O₃-Pulver gemischt und in Zone 8 mit einer Rate von 103,7 g/min (0,00128 mol Diamin/min) eingetragen. Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat wurde mit einer Rate von 0,335 g/min (0,00128 mol/min) in
30 Zone 8 eingetragen, um ein NCO : NH₂-Verhältnis von 1,00 : 1,00 bereitzustellen. Das Produkt hatte eine Shore-A-Härte von 17. Die Wärmeleitfähigkeit, die mit dem ASTM-

Verfahren C518 untersucht wurde, betrug $0,17 \text{ W/m } ^\circ\text{K}$. Eine ebenso hergestellte Zusammensetzung ohne Füllstoff besaß eine Wärmeleitfähigkeit von $0,10 \text{ W/m } ^\circ\text{K}$.

Beispiele 58 bis 60 und Vergleichsbeispiel C4

In Beispiel 58 wurde ein Berstorff-Gleichdrall-Doppelschneckenextruder mit 25 mm Durchmesser und einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von $29,5 : 1$ mit einem offenen Eintragsanschluß bei Zone 1 und einer Durckeinspeisungs-Zuführung bei Zone 3 verwendet. Vollständig ineinandergreifende Doppelstartschnecken, die sich mit 100 Umdrehungen pro Minute drehten, wurden über die gesamte Länge des Zylinders mit drei Gruppen von 25 mm langen Knetblöcken, die sich am Ende von Zone 4 befanden, verwendet. Das Temperaturprofil für jede der Zonen war: Zone 1 – $30\text{ }^\circ\text{C}$; Zone 2 – $75\text{ }^\circ\text{C}$; Zone 3 – $100\text{ }^\circ\text{C}$; Zone 4 – $125\text{ }^\circ\text{C}$; Zone 5 – $150\text{ }^\circ\text{C}$; Zone 6 – $175\text{ }^\circ\text{C}$; Endkappe und Schmelzenpumpe – $190\text{ }^\circ\text{C}$; und Halsrohr – 200 bis $220\text{ }^\circ\text{C}$. Die Eduktreagenzien wurden unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten.

Polydimethylsiloxandiamin A, Charge 1, Molekulargewicht 5280, wurde mit einer Rate von $12,11 \text{ g/min}$ ($0,00229 \text{ mol/min}$) in den ersten Teil von Zone 1 eingetragen, und 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat, erhalten von Sigma-Aldrich Corporation) wurde mit einer Rate von $29,39 \text{ g/min}$ ($0,132 \text{ mol/min}$) in den zweiten Teil von Zone 1 eingetragen. Ein Gemisch aus 2,4 Gewichtsteilen Jeffamine™ D-400 Polyoxypropylendiamin (erhalten von Huntsman Corporation, titriertes Molekulargewicht 515 g/mol für Charge Nr. CP5205) und 1 Gewichtsteil Dytek A™ (2-Methyl-1,5-pentandiamin, erhalten von Dupont, titriertes Molekulargewicht 120 g/mol für Charge Nr. SC94030211) wurde bei Zone 3 mit einer Rate von $34,17 \text{ g/min}$ ($0,130 \text{ mol/min}$) eingespeist. Das Verhältnis von $\text{NCO} : \text{NH}_2$ betrug $1,00 : 1$. Das erhaltene segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wurde als Strang mit $2,5 \text{ mm}$ Durchmesser in einem Eiswasserbad extrudiert und pelletiert. Das Produkt hatte eine in DMF gemessene logarithmische Viskositätszahl von $1,21 \text{ dl/g}$ und eine bimodale Verteilung bei der GPC mit Gesamt- $M_n = 3,4 \times 10^4$.

In den Beispielen 59 und 60 wurden segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymere wie in Beispiel 58 hergestellt und untersucht, außer daß die Diisocyanat-Eintragsraten $30,86 \text{ g/min}$ ($0,139 \text{ mol/min}$) bzw. $32,33 \text{ g/min}$ ($0,146 \text{ mol/min}$) betrugen. Demgemäß betrug das $\text{NCO} : \text{NH}_2$ -Verhältnis für die Zusammensetzungen $1,05 : 1$ und $1,10 : 1$. Diese Produkte hatten eine in DMF gemessene logarithmische Viskositätszahl von

1,74 dl/g (bimodale Verteilung bei der GPC mit Gesamt- $M_n = 5,1 \times 10^4$) für das erstere und 2,91 dl/g (bimodale Verteilung bei der GPC mit Gesamt- $M_n = 7,1 \times 10^4$) für das letztere.

In Vergleichsbeispiel C4 wurden 16,0 Gramm Polydimethylsiloxandiamin A, Charge 5, Molekulargewicht 5270, die mit Erwärmen unter Vakuum entgast und dann mit Stickstoff gereinigt worden waren, in einem Gefäß mit Schraubverschluß gewogen. Zu diesem wurden 29,0 g Jeffamine™ D-400 Polyoxypopylendiamin (erhalten von Huntsman Corporation, tritriertes Molekulargewicht 452 g/mol für Charge Nr. CP5131) und 13,8 g Dytek A™ (2-Methyl-1,5-pentandiamin, erhalten von DuPont, Molekulargewicht 116 g/mol für Charge Nr. SC941013J1) und dann ausreichend Isopropylalkohol gegeben, um schließlich eine 30%ige Feststofflösung zu ergeben. Diese Diaminlösung wurde gut geschüttelt und 41,2 Gramm 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat, erhalten von Sigma-Aldrich Corporation) wurde auf einmal zugegeben, um ein NCO : NH₂-Verhältnis von 1,00 : 1,00 zu liefern. Diese Reaktionslösung wurde sofort durch kräftiges Schütteln gemischt. Eine unmittelbare Viskositätszunahme wurde beobachtet und die Reaktionslösung weiter mit einer mechanischen Schüttelvorrichtung zumindest 2 Stunden gemischt. Die Lösung des segmentierten Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymers wurde dann in eine Schale gegossen und Lösungsmittel verdampft, um ein Produkt mit einer in DMF gemessenen logarithmischen Viskositätszahl von 1,57 dl/g zu erhalten. Die Beispiele 58 bis 60 und Vergleichsbeispiel C4 zeigen, daß größere NCO : NH₂-Verhältnisse als 1 zu größeren logarithmischen Viskositätszahlen als eine ähnliche, auf Lösungsmittelbasis hergestellte Zusammensetzung führen können.

Referenzbeispiel 61

In Beispiel 61 wurde ein Berstorf-Gleichdrall-Doppelschneckenextruder mit 40 mm Durchmesser und mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 40 : 1 mit einem offenen Eintragsanschluß bei Zone 5 und bei Zone 8 verwendet. Vollständig ineinandergreifende Doppelstartschnecken, die sich mit 100 Umdrehungen pro Minute drehen, wurden von Zone 5 bis Zone 10 mit Knetblöcken verwendet, und Umkehrelemente wurden in den Zonen 6 bis 7 und Zonen 9 bis 10 hinzugefügt. Das Temperaturprofil für jede der 160-mm-Zonen war: Zone 1 - 20 °C; Zone 2 bis Zone 5 - 30 °C; Zone 6 - 50 °C; Zone 7 - 75 °C; Zone 8 - 100 °C; Zone 9 - 125 °C; Zone 10 - 150 °C; Endkappe 150 °C und Schmelzenpumpe - 170 °C. Polydimethylsiloxandiamin A, Charge 1, Molekulargewicht 5280, wurde mit einer Rate von 1,84 g/min (0,000348 mol/min) in den ersten Teil von Zone 5 eingetragen. Methy-

lencyclohexylen-4,4'-diisocyanat (DESMODUR W, erhalten von Miles Laboratory) wurde in den letzten Teil von Zone 5 mit einer Rate von 7,46 g/min (0,0285 mol/min) eingetragen. Ein Gemisch aus 15,3 Gewichtsteilen Jeffamine™ ED-2001-Polyoxyalkylendiamin (erhalten von Huntsman Corporation, titriertes Molekulargewicht 2155 g/mol) und 1 Gewichtsteil Dytek EP™ (1,3-Diaminopentan, erhalten von DuPont, Molekulargewicht 102 g/mol) wurde in Zone 8 mit einer Rate von 27,03 g/min (0,0281 mol/min) eingetragen. Das NCO : NH₂-Verhältnis betrug 1,00 : 1. Das segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wurde als Strang extrudiert, um ein Produkt mit $M_n = 7,0 \times 10^4$ durch GPC-Analyse zu ergeben.

- Die senkrechte Wasserdampfdurchlässigkeitsrate (MVTR_{up}) wurde unter Verwendung eines modifizierten ASTM-E 96-80-Verfahrens gemessen. Das segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wurde bei 20 % Feststoffgehalt in Isopropylalkohol gelöst und als Film gegossen. Eine Probe mit 35 mm Durchmesser des 0,025 cm dicken Films wurde Sandwich-artig zwischen die beiden axial ausgerichteten Folienhaftmittelringe mit Löchern mit 2,54 cm Durchmesser gelegt. Die Probe wurde gezogen, um ein flaches, faltenfreies und Hohlraum-freies Folie/Probe/Folie-Laminat sicherzustellen. Ein 4 oz (0,14 l) Glasgefäß wurde mit destilliertem Wasser gefüllt und mit einem Schraubverschluß, der eine Öffnung mit 3,8 cm Durchmesser aufweist, versehen, die konzentrisch zu einer Gummidichtung mit 4,445 cm Außendurchmesser und 2,84 cm Innendurchmesser ausgerichtet ist. Das Folie/Probe/Folie-Laminat wurde konzentrisch auf die Gummidichtung gelegt und die probenhaltige Baugruppe locker auf dem Gefäß verschraubt. Die Probe in dem System wurde dann 4 Stunden in einer Kammer mit 40 °C und 20 % relativer Feuchte äquilibriert und dann entnommen und auf annähernd 0,01 Gramm (W₁) aufgewogen. Der Deckel wurde dann fest auf dem Gefäß verschraubt, ohne die Probe zu wölben, und das System wurde sofort in die Kammer für 18 Stunden zurückgelegt, dann entnommen und auf annähernd 0,01 Gramm (W₂) ausgewogen. Der MVTR_{up} der laminierten Probe wurde dann gemäß der Formel:

$$MVTR_{up} = (W_1 - W_2)(4,74 \times 10^4)/t$$

- berechnet, in der t als Zeitraum in Stunden zwischen W₁ und W₂ definiert ist. Der angegebene Wert ist dann der Durchschnitt von drei Probenläufen. Dieses segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer ergab einen MVTR_{up} von 5839 g/m²/24 h.

Referenzbeispiel 62 und Vergleichsbeispiel C5

In Beispiel 62 wurden segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymere mit dem in Beispiel 58 beschriebenen Extrusionsverfahren hergestellt, außer daß das Polydimethylsiloxandiamin A, Charge 5, Molekulargewicht 5270, mit einer Rate von 12,11 g/min (0,00230 mol/min) in den ersten Teil von Zone 1 eingetragen wurde und Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat (DESMODUR W, erhalten von Miles Laboratory) mit einer Rate von 33,38 g/min (0,127 mol/min) in den zweiten Teil von Zone 1 eingetragen wurde. Ein Gemisch auf 2,9 Gewichtsteile Jeffamine™ D-400-Polyoxypropylendiamin (erhalten von Huntsman Corporation, titriertes Molekulargewicht 515 g/mol für Charge Nr. CP5205) und 1 Gewichtsteil Dytek A™ (2-Methyl-1,5-Pentandiamin, erhalten von DuPont, titriertes Molekulargewicht 120 g/mol für Charge Nr. SC9403021 1) wurde bei Zone 3 mit einer Rate von 32,51 g/min (0,1165 mol/min) eingespeist. Das NCO : NH₂-Verhältnis betrug 1,07 : 1. Das erhaltene segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wurde als Strang mit 2,5 mm Durchmesser in einem Eiswasserbad extrudiert und pelletiert. Das erhaltene Produkt war nicht völlig in üblichen organischen Lösungsmitteln löslich, was auf eine signifikante Fraktion mit hohem Molekulargewicht hindeutet, demgemäß wurden weder eine Messung der logarithmischen Viskositätszahl noch eine GPC-Messung durchgeführt.

In Vergleichsbeispiel C5 wurden 80,0 Gramm Polydimethylsiloxandiamin A, Charge 5, Molekulargewicht 5270, das bei Erwärmen unter Vakuum entgast und dann mit Stickstoff gereinigt worden war, in ein Gefäß mit Schraubverschluß eingewogen. Zu diesem wurden 160,0 Gramm Jeffamine™ D-40-Polyoxypropylendiamin (erhalten von Huntsman Corporation, titriertes Molekulargewicht 452 g/mol für Charge Nr. CP513 1) und 50,11 Gramm Dytek A™ (2-Methyl-1,5-pentandiamin, erhalten von DuPont, Molekulargewicht 116 g/mol für Charge Nr. SC941013J1) und dann ausreichend Isopropylalkohol gegeben, um schließlich eine 20%ige Feststofflösung zu erhalten. Die Lösung wurde gut geschüttelt und 209,89 Gramm Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat (DESMODUR W, erhalten von Miles Laboratory) auf einmal zugegeben, um ein NCO : NH₂-Verhältnis von 1,00 : 1 zu ergeben. Diese Reaktionslösung wurde sofort durch kräftiges Schütteln gemischt. Eine unmittelbare Viskositätszunahme wurde beobachtet, und eine trübe Reaktionslösung resultierte aus dem gebildeten Polymer. Die Fortsetzung des Mischens mit einer mechanischen Schüttelvorrichtung ergab schließlich eine Reaktionslösung, die trüb war, als auch ein Reaktionsgefäß, das mit einem im wesentlichen unlöslichen Rückstand bedeckt war. Im Gegensatz zu dem in Beispiel 62 ausführlich geschilderten Verfahren eignet sich die Methodik auf Lösungsmittelbasis

folglich auch nicht zur Herstellung von segmentierten Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymeren der beschriebenen Zusammensetzung.

Referenzbeispiel 63

In Beispiel 63 wurde ein Berstorff-Gleichdrall-Doppelschneckenextruder mit 25 mm Durchmesser wie in Beispiel 58 mit den folgenden Veränderungen verwendet. Die Schnecke, die mit 50 Umdrehungen pro Minute betrieben wurde, wurde mit vollständig ineinandergreifenden Doppelstartschnecken konstruiert, die in Kombination mit teilweise ineinandergreifenden Schnecken mit 3 Gruppen mit 25 mm langen Knetblöcken verwendet wurden, die sich zwischen Zone 2 und 3 und am Ende von Zone 4 befanden, wobei ein Umkehrelement nach den Knetblöcken in Zone 4 angeordnet war. Offene Eintragsanschlüsse befanden sich bei Zone 1 und Zone 3. Das Temperaturprofil für jede der Zonen war: Zone 1 – 30 °C; Zone 2 und 3 – 75 °C; Zone 4 – 100 °C; Zone 5 und 6 – 120 °C; Endkappe, Schmelzenpumpe und Halsrohr – 120 °C. Die Eduktreagenzien wurden unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten. Polydimethylsiloxandiamin A, Charge 1, Molekulargewicht 5280, wurde mit einer Rate von 0,38 g/min (0,0000720 mol/min) in den ersten Teil von Zone 1 eingetragen, und 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat, erhalten von Sigma-Aldrich Corporation) wurde mit einer Rate von 1,77 g/min (0,00797 mol/min) in den zweiten Teil von Zone 1 eingetragen. Ein Gemisch aus 25,2 Gewichtsteilen Jeffamine™ DU-700-Polyoxypropylendiamin (erhalten von Huntsman Corporation, Molekulargewicht 927 g/mol) und 1 Gewichtsteil Dytek A™ (2-Methyl-1,5-pentandiamin, erhalten von DuPont, Molekulargewicht 116 g/mol) wurde in Zone 3 mit einer Rate von 5,51 g/min (0,00753 mol/min) eingetragen. Das NCO : NH₂-Verhältnis betrug 1,05 : 1.

Eine dreischichtige Struktur wurde unter Verwendung eines CLOERENT™-3-Schicht-Koextrusionsspeisestutzens hergestellt, der mit einem A-B-C- Wählerstopfen ausgestattet war und auf 150 bis 170 °C erwärmt wurde. Das segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wurde als eine äußere Schicht auf der Gußwalze (Chrom bei 18 °C) mit einer Rate von 7,6 g/min extrudiert. Die Kernschicht war ein Gemisch aus 20 Gewichtsteilen Ethylen-Acrylsäure-Copolymer (DOW Primacor™ 3440) und 80 Gewichtsteilen Polypropylen (EXXON PP 3445), das mit 605 g/min durch einen 5,08 cm (2,00 inch) BERLYNT™-Einschneckenextruder mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 30 : 1 verarbeitet wurde. Die Basisschicht war ein Polypropylen (FINA PP 3576X), das mit 189 g/min durch einen Leistritz-Gleichdrall-Doppelschneckenextruder mit 34 mm Durchmesser und einem Län-

ge/Durchmesser-Verhältnis von 42 : 1 verarbeitet wurde. Die drei Polymerströme wurden jeweils in getrennte Anschlüsse des CLOERENTTM-Speisestutzens eingetragen und eine 45,7-cm- (18,0-inch-) -Düse verwendet, um die koextrudierte Struktur auf der Chromkühlwalze bei 38,1 m/min unter Erhalt eines 58,4-Mikrometer-Trennmittelfilms zu gießen. Diese Filme wurden dann mit einer Reihe von Kontaktkleberbändern (erhalten von 3M) wie in Beispiel 45 mit den folgenden Veränderungen untersucht. Die Bänder wurden gegen die Trennfläche des segmentierten Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymers gelegt und viermal mit einer 2,0-kg- (4.5-lb-) -Walze gewalzt sowie zumindest 4 Stunden bei 50 % relativer Feuchte und 21,1 °C konditioniert. Die Beibehaltungswerte der Readhäsion wurden unter Verwendung eines Glases gemessen, das gründlich mit Isopropylalkohol, Heptan und Methyl-ethylketon, die in dieser Reihenfolge angewendet wurden, gereinigt worden war. Die anfänglichen Ablösewerte (N/dm) und die gemessene Beibehaltung hinsichtlich der Readhäsion (%) waren: Nr. 315 Monta (24 N/dm und 91 %); Nr. 375 ScotchTM-Behälterverschlußband (3,9 N/dm und 95 %) und Nr. 850 ScotchTM Book Tape (9,7 N/dm und 83 %).

15 Referenzbeispiel 64

In Beispiel 64 wurde derselbe Berstorff-Gleichdrall-Doppelschneckenextruder mit 25 mm Durchmesser aus Beispiel 58 mit hierin erläuterten Veränderungen verwendet. Ein doppelter Einspeisungsanschluß wurde bei Zone 1 und ein einzelner Einspeisungsanschluß an den beiden Zonen 3 und 4 verwendet. Vollständig ineinandergreifende Doppelstartschnecken, die sich mit Umdrehungen pro Minute drehen, wurden über die gesamte Länge des Zylinders mit 2 Gruppen von 25 mm langen Knetblöcken verwendet, die sich am Ende von Zone 5 befanden. Polydimethylsiloxandiamin C, Charge 1, Molekulargewicht 22.300, wurde mit einer Rate von 11,35 g/min (0,000509 mol/min) in den ersten Teil von Zone 1 eingespeist und ein Gemisch aus 60 Gewichtsteilen Methylen-dicyclohexylen-4,4'-diisocyanat (DESMODUR W, erhalten von Miles Laboratory) und 40 Gewichtsteilen Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat (erhalten von Cytec) mit einer Rate von 30,85 g/min (0,121 mol/min) in den zweiten Teil von Zone 1 eingespeist. JeffamineTM D-400-Polyoxypropylendiamin (erhalten von Huntsman Corporation, Molekulargewicht 466 g/mol für Charge Nr. 2828566) wurde mit einer Rate von 24,97 g/min (0,0536 mol/min) in Zone 3 eingespeist. Dytek ATM (2-Methyl-1,5-pentandiamin, erhalten von DuPont, Molekulargewicht 116 g/mol für Charge Nr. SC950419J01) wurde in Zone 4 mit einer Rate von 7,87 g/min (0,0678 mol/min) eingespeist. Das erhaltene segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer mit einem

NCO : NH₂-Verhältnis von 0,99 : 1 wurde als Strang mit 2,5 mm Durchmesser in einem Eiswasserbad extrudiert und pelletiert, um ein Produkt mit $M_n = 5,9 \times 10^4$ durch GPC-Analyse zu erhalten.

Dieses segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wurde hinsichtlich der Trenneigenschaften entweder, nachdem es auf Polypropylen lösungsmittel-geschichtet (2,5 % Feststoffgehalt in Isopropylalkohol) wurde, oder im Anschluß an seine Koextrusion mit einem Gemisch aus Polypropylen (7C05N) und Ethylen-Acrylsäure-Copolymer (Dow Primacor™ 3440). Eine modifizierte Version des PSTC-5-Ablösehafttests wurde in einem Raum mit konstanter Temperatur (21 °C) und Feuchtigkeit (50 % relative Feuchte) unter Verwendung eines Instron™-Zugversuchgerätes mit konstanter Geschwindigkeit durchgeführt. Die Filmtestprobe wurde sicher an eine 2" x 5" (5,1 cm x 12,7 cm) große Stahlplatte unter Verwendung eines zweifach beschichteten Klebebandes geklebt. Ein 1" (2,54 cm) breiter Streifen eines Kontaktkleberbandes (auf SIS basierender Blockcopolymer-Schmelzkleber PSA – 52 % Kraton™ 4433, 47 % Wingtack+™, 1 % ShellFlex™-Öl) wurde an die Trennfläche der Testprobe geklebt und mit zwei Läufen einer 4,5-lb- (2000-g-) -Hartgummiwalze abgewalzt. Das freie Ende des Bandes wurde dann in ein Instron™ geklemmt und mit einem 90°-Winkel von der Testprobenoberfläche mit einer Rate von 12 in/min (30,5 cm/min) abgezogen. Die angegebenen Ergebnisse stellen den Durchschnitt von 2 bis 4 unabhängigen Messungen dar. Das in diesem Beispiel beschriebene segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer verfügte über einen Ausgangs-Ablösekraftwert für den lösungsmittel-geschichteten Film von 2,9 N/dm und für den coextrudierten Film von 3,7 N/dm.

Referenzbeispiel 65

In Beispiel 65 wurde segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer abgesehen von den folgenden Veränderungen wie in Beispiel 61 hergestellt. Das Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat (DESMODUR W, erhalten von Miles Laboratory) wurde mit einer Rate von 6,71 g/min (0,0256 mol/min) in den letzten Teil von Zone 5 eingetragen. Ein Gemisch aus 52,1 Gewichtsteilen Jeffamine™ DU-700-Polyoxyalkylendiamin (erhalten von Huntsman Corporation, titriertes Molekulargewicht 927) und 1 Gewichtsteil Dytek EP™ (1,3-Diaminopentan, erhalten von DuPont, Molekulargewicht 102) wurde in Zone 8 mit einer Rate von 27,03 g/min (0,0336 mol/min) eingetragen. Weiterhin wurde ein vierter Eduktstrom in Zone 8 eingeführt, wobei Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat (erhältlich von Cytec) mit einer Rate von 2,09 g/min (0,00857 mol/min) eingetragen wurde. Das segmentierte Polydi-

methyilsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer mit einem NCO : NH₂-Verhältnis von 1,01 : 1 wurde als Strang extrudiert, um ein Produkt mit $M_n = 6,0 \times 10^4$ durch GPC-Analyse zu erhalten.

Referenzbeispiel 66

In Beispiel 66 wurde ein Berstorff-Gleichdrall-Doppelschneckenextruder mit 25 mm Durchmesser wie in Beispiel 58 mit den folgenden Veränderungen verwendet. Die Schnecke, die mit 100 Umdrehungen pro Minute betrieben wurde, wurde mit vollständig ineinandergreifenden Doppelstartschnecken konstruiert, die in Kombination mit teilweise ineinandergreifenden Schnecken mit einer Gruppe von 25 mm langen Knetblöcken verwendet wurden, die sich am Beginn von Zone 4 befanden, und drei Gruppen, die sich am Ende von Zone 5 befanden. Das Temperaturprofil für jede der Zonen war: Zone 1 – 30 °C; Zone 2 – 75 °C; Zone 3 – 100 °C; Zone 4 – 125 °C; Zone 5 – 150 °C; Zone 6 – 175 °C; Endkappe und Schmelzenpumpe – 175 °C und Halsrohr – 190 °C. Die Eduktreagenzien wurden unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten. Polydimethylsiloxandiamin A, Charge 1, Molekulargewicht 5280, wurde mit einer Rate von 4,84 g/min (0,000917 mol/min) in den ersten Teil von Zone 1 eingetragen und Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat (erhalten von Cytec) mit einer Rate von 3,19 g/min (0,0131 mol/min) in den zweiten Teil von Zone 1 eingetragen. Jeffamine™ D-4000-Polyoxypropylendiamin (erhalten von Huntsman Corporation, titriertes Molekulargewicht 4660 g/mol für Charge Nr. 513-1-0393-0594) wurde mit 29,09 g/min (0,00624 mol/min) in Zone 3 eingespeist. Und Dyrek A™ (2-Methyl-1,5-pentandiamin, erhalten von DuPont, titriertes Molekulargewicht 117 g/mol für Charge Nr. SC94030211) wurde in Zone 4 mit einer Rate von 0,687 g/min (0,00587 mol/min) eingespeist. Das erhaltene segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer mit einem NCO : NH₂-Verhältnis von 1,00 : 1 wurde als Strang extrudiert, um ein Produkt mit $M_n = 5,9 \times 10^4$ durch GPC-Analyse zu erhalten.

Referenzbeispiel 67

In Beispiel 67 wurde das segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 64 mit den folgenden Ausnahmen hergestellt.

Polydimethylsiloxandiamin C, Charge 2, Molekulargewicht 17.000, wurde mit einer Rate von 11,35 g/min (0,000668 mol/min) in den ersten Teil von Zone 1 und ein Gemisch aus 80 Gewichtsteilen Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat (erhalten von Cytec) und 20 Gewichtsteilen Methylen-dicyclohexylen-4,4'-diisocyanat (DESMODUR W, erhalten von Miles Laboratory) wurde mit einer Rate von 39,37 g/min (0,159 mol/min) in den zweiten Teil von Zone 1

eingespeist. Jeffamine™ D-400-Polyoxypropylendiamin (erhalten von Huntsman Corporation, Molekulargewicht von 466 g/mol für Charge Nr. 5J708) wurde mit einer Rate von 7,57 g/min (0,0162 mol/min) in Zone 3 eingespeist. Dytek A™ (2-Methyl-1,5-pentandiamin, erhalten von DuPont, Molekulargewicht 116 g/mol für Charge Nr. SC950512J01) wurde in
 5 Zone 4 mit einer Rate von 16,78 g/min (0,145 mol/min) eingespeist. Das erhaltene segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer mit einem NCO : NH₂-Verhältnis von 0,93 : 1 wurde als Strang mit 2,5 mm Durchmesser in einem Fluorinert™/Trockeneisbad extrudiert und pelletiert, um ein Produkt mit einer in Dimethylformamid gemessenen logarithmischen Viskositätszahl von 0,17 dl/g zu erhalten.

10. Referenzbeispiel 68

In Beispiel 68 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer abgesehen von den folgenden Veränderungen wie in Beispiel 61 hergestellt. Das Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat (DESMODUR W, erhalten von Miles Laboratory) wurde mit einer Rate von 8,95 g/min (0,0342 mol/min) in den letzten Teil von Zone 5 eingetragen. Das
 15 Jeffamine™ DU-700-Polyoxyalkylendiamin (erhältlich von Huntsman Corporation, titriertes Molekulargewicht 927) wurde in Zone 8 mit einer Rate von 27,03 g/min (0,0292 mol/min) eingetragen. Das segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer mit einem NCO : NH₂-Verhältnis von 1,16 : 1 wurde als Strang extrudiert, um ein Produkt mit $M_n = 5,7 \times 10^4$ durch GPC-Analyse zu erhalten.

20. Referenzbeispiel 69

In Beispiel 69 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer in einem 18-mm-Leistritz wie in Beispiel 1 mit den folgenden Veränderungen hergestellt. Das Temperaturprofil für jede der 90 mm-Zonen war: Zone 1 to 3 – 30 °C; Zone 4 – 50 °C; Zone 5 – 80 °C; Zone 6 – 150 °C; Zone 7 – 180 °C; Zone 8 – 190 °C; und Endkappe – 195 °C.
 25 Ein molares 1 : 1-Gemisch aus Polydimethylsiloxandiamin E, Charge 2, Molekulargewicht 50.200, und Dytek A™ (2-Methyl-1,5-pentandiamin, erhältlich von DuPont) wurde mit einer Rate von 6,16 g/min (0,000242 mol/min) in Zone 1 des Extruders mit einer Schnecke eingetragen, die sich mit 75 Umdrehungen pro Minute drehte. Methylendicyclohexylen-
 4,4'-diisocyanat (DESMODUR W, erhalten von Miles Laboratory) wurde in Zone 4 mit einer
 30 Rate von 0,0635 g/min (0,000242 mol/min) eingetragen. Das erhaltene segmentierte Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer mit einem NCO : NH₂-Verhältnis von 1,00 : 1 wur-

de zu einem Strang mit 33 mm Durchmesser extrudiert, an Luft gekühlt und gesammelt. Das erhaltene Produkt war nicht völlig in üblichen organischen Lösungsmitteln löslich, was auf eine signifikante Fraktion mit hohem Molekulargewicht hindeutet, demgemäß wurden weder eine Messung der logarithmischen Viskositätszahl noch eine GPC-Messung durchgeführt. Ein Film mit 1 mm Dicke wurde bei 180 °C 2 Minuten heißgepreßt und die mechanischen Eigenschaften gemessen. Die Probe zeigte einen Modul von 0,25 MN/m², eine maximale Spannung von 0,19 MN/m² und eine Reißdehnung von 180 %.

Referenzbeispiel 70

In Beispiel 70 wurde Polydimethylsiloxandiamin A, Charge 6, Molekulargewicht 5.350, mit einer Rate von 30,0 g/min (0,0112 Äquivalente Amin/min) mit Methylendicyclohexylen-4,4'-diisocyanat mit einer Rate von 1,87 g/min (0,0143 Äquivalent Isocyanat/min) in Zone 1 eines Berstorff-Gleichdrall-Doppelschneckenextruders mit 25 mm Durchmesser und 737,5 mm Länge eingetragen. Texaco Jeffamine T-5000-Triamin wurde in Zone 3 mit einer Rate von 5,03 g/min (0,00302 Äquivalente Amin/min) eingetragen, um ein NCO : NH₂-Verhältnis von 1,00 : 1,00 zu ergeben.

Referenzbeispiel 71

In Beispiel 71 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 70 hergestellt. Das Diisocyanat wurde mit einer Rate von 2,05 g/min (0,0150 Äquivalenten NCO/min) in Zone 3 eingetragen, um ein NCO : NH₂-Verhältnis von 1,05 : 1,00 zu ergeben.

Referenzbeispiel 72

In Beispiel 72 wurde ein segmentiertes Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Copolymer wie in Beispiel 70 eingetragen. Das Diisocyanat wurde mit einer Rate von 2,05 g/min (0,0157 Äquivalente NCO/min) in Zone 3 eingetragen, um ein NCO : NH₂-Verhältnis von 1,10 : 1,00 zu ergeben.

Die Beispiele 70 bis 72 sind nur teilweise in üblichen organischen Lösungsmitteln löslich, was auf einen hohen Verzweigungsgrad in dem resultierenden Polymer hindeutet.

EP 96 91 3220.8

Minnesota Mining and Manufacturing Company

Our Ref.: A 2917 EP

5

PATENTANSPRÜCHE

Lösungsmittelfreies Verfahren zur Herstellung von segmentierten Polydiorganosiloxan-Polyharnstoffcopolymeren mit einer logarithmischen Viskositätszahl von mindestens 0,8 dl/g in einer Chloroformlösung bei 30 °C bei einer Konzentration zwischen 0,18 und 0,26 g/dl, umfassend die Schritte:

10 (a) kontinuierliches Zuführen von Reaktanten zu einem Reaktor, wobei die Reaktanten zumindest ein Polyisocyanat und zumindest ein Polyamin umfassen, wobei das Polyamin ein Polydiorganosiloxandiamin ist,

(b) Mischen der Reaktanten in dem Reaktor,

(c) Ermöglichen der Reaktion der Reaktanten, um ein Polydiorganosiloxan-

15 Polyharnstoffcopolymer zu bilden, und

(d) Transportieren des Polymers aus dem Reaktor.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Molverhältnis von Diisocyanat zu Polydiorganosiloxandiamin, die dem Reaktor kontinuierlich zugeführt werden, etwa 0,9 : 1 bis 1,3 : 1 beträgt.

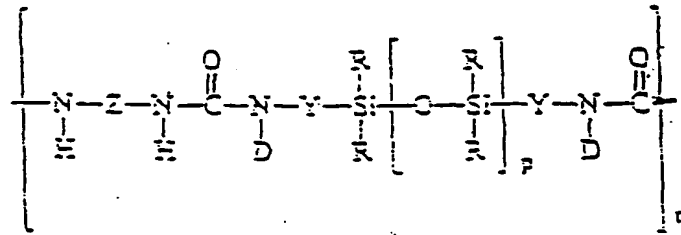
20 3. Lösungsmittelfreies Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung einer Trennmittelfolie, umfassend den weiteren Schritt:

(e) Führen des Polymers durch eine Düse, um einen Film zu bilden.

4. Lösungsmittelfreies Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung einer Trennmittelfolie, wobei das Polymer durch eine Düse mit einem koextrudierten zweiten Polymer gefördert wird, um einen Film zu bilden.

25 5. Schmelzverarbeitbares segmentiertes Polydiorganosiloxan-Polyharnstoffcopolymer, erhältlich durch das Verfahren nach Anspruch 1 oder 2.

6. Schmelzverarbeitbare segmentierte Polydiorganosiloxan-Polyharnstoffcopolymere nach Anspruch 5, mit der Wiederholungseinheit:



wobei:

jedes R eine Einheit darstellt, die unabhängig voneinander eine Alkyleinheit mit etwa 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist und mit Trifluoralkyl- oder Vinylgruppen substituiert sein kann, ein Vinylrest oder höherer Alkenylrest, der Formel $-\text{R}^2(\text{CH}_2)_a\text{CH}=\text{CH}_2$, wobei R^2 $-(\text{CH}_2)_b-$ oder $-(\text{CH}_2)_c\text{CH}=\text{CH}-$ und a 1, 2 oder 3 ist; b 0, 3 oder 6 ist und c 3, 4 oder 5 ist, eine Cycloalkyleinheit mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist und mit Alkyl-, Fluoralkyl- und Vinylgruppen substituiert sein kann, oder eine Aryleinheit mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und mit Alkyl-, Cycloalkyl-, Fluoralkyl und Vinylgruppen substituiert sein kann oder R eine Perfluoralkylgruppe, eine fluorhaltige Gruppe oder perfluorether-haltige Gruppe ist;

jedes Z einen mehrwertigen Rest darstellt, der ein Arylenrest oder Aralkylenrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Alkylen- oder Cycloalkylenrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist;

jedes Y einen mehrwertigen Rest darstellt, der unabhängig voneinander ein Alkylenrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, ein Araikylenrest oder ein Arylenrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist;

jedes D aus der Gruppe Wasserstoff, einem Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenyl und einem Rest, der eine Ringstruktur ergänzt, einschließlich Y, um einen Heterozyklus zu bilden, ausgewählt ist;

20 Copolymere und Gemische davon;

n eine Zahl darstellt, die gleich oder größer als 1 ist; und

p eine Zahl darstellt, die 10 oder größer ist.

7. Schmelzverarbeitbares segmentiertes Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-copolymer nach Anspruch 6, wobei Z 2,6-Tolylen, 4,4'-Methyldiphenylen, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenylen, Tetramethyl-m-xylylen, 4,4'-Methyldicyclohexylen, 3,5,5-Trimethyl-3-methylencyclohexylen, 1,6-Hexamethylen, 1,4-Cyclohexylen, 2,2,4-Trimethylhexylen oder Gemische von diesen darstellt.

8. Schmelzverarbeitbares segmentiertes Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-copolymer nach Anspruch 7, wobei Z Tetramethyl-m-xylylen darstellt.

9. Schmelzverarbeitbares segmentiertes Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff-copolymer nach Anspruch 5, umfassend das Reaktionsprodukt aus (a) zumindest einem Polyamin, wobei das Polyamin ein Polydiorganosiloxandiamin ist, und (b) zumindest einem Polyisocyanat, wobei das Molverhältnis von Isocyanat : Amin, zwischen 0,9 : 1 und 0,95 : 1 oder
- 5 zwischen 1,05 : 1 und 1,3 : 1 liegt.

STN Karlsruhe

L4 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN
 ACCESSION NUMBER: 1996-497582 [49] WPIDS
 DOC. NO. CPI: C1996-155564
 TITLE: Melt processable poly di organo siloxane polyurea
 segmented copolymer - comprises alternating soft poly di
 organo siloxane units and hard poly isocyanate residue
 units, and opt., soft and/or hard organic poly amine
 units.
 DERWENT CLASS: A26 G02 G04
 INVENTOR(S): MAZUREK, M H; MELANCON, K C; NELSON, C J; ROMANKO, W R;
 SETH, J; SHERMAN, A A; SHERMANN, A A
 PATENT ASSIGNEE(S): (MINN) MINNESOTA MINING & MFG CO; (MINN) 3M INNOVATIVE
 PROPERTIES CO
 COUNTRY COUNT: 70
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
WO 9634029	A1	19961031	(199649)*	EN	65	C08G018-61	
RW: AT BE CH DE DK EA ES FI FR GB GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG							
W: AL AM AT AU AZ BB BG BR BY CA CH CN CZ DE DK EE ES FI GB GE HU IS JP KE KG KP KR KZ LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK TJ TM TR TT UA UG US UZ VN							
AU 9656302	A	19961118	(199710)			C08G018-61	
EP 822951	A1	19980211	(199811)	EN		C08G018-61	
R: DE ES FR GB IT NL SE							
BR 9608028	A	19990217	(199914)			C08G018-61	
JP 11504372	W	19990420	(199926)		71	C08G018-61	
MX 9707967	A1	19971201	(199936)			C08G018-61	
KR 99007794	A	19990125	(200014)			C08G018-61	
US 6355759	B1	20020312	(200221)			C08G077-24	
CN 1181764	A	19980513	(200238)			C08G018-61	
EP 822951	B1	20020904	(200266)	EN		C08G018-61	
R: DE ES FR GB IT NL SE							
DE 69623456	E	20021010	(200274)			C08G018-61<--	
ES 2178708	T3	20030101	(200313)			C08G018-61	
KR 423068	B	20040727	(200474)			C08G018-61	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
WO 9634029	A1	WO 1996-US5869	19960425
AU 9656302	A	AU 1996-56302	19960425
EP 822951	A1	EP 1996-913220	19960425
		WO 1996-US5869	19960425
BR 9608028	A	BR 1996-8028	19960425
		WO 1996-US5869	19960425
JP 11504372	W	JP 1996-532763	19960425
		WO 1996-US5869	19960425
MX 9707967	A1	MX 1997-7967	19971016
KR 99007794	A	WO 1996-US5869	19960425
		KR 1997-707317	19971016
US 6355759	B1	WO 1996-US5869	19960425
		US 1997-930324	19970926
CN 1181764	A	CN 1996-193372	19960425
EP 822951	B1	EP 1996-913220	19960425
		WO 1996-US5869	19960425

STN Karlsruhe

DE 69623456	E	DE 1996-623456	19960425
		EP 1996-913220	19960425
		WO 1996-US5869	19960425
ES 2178708	T3	EP 1996-913220	19960425
KR 423068	B	WO 1996-US5869	19960425
		KR 1997-707317	19971016

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
AU 9656302	A Based on	WO 9634029
EP 822951	A1 Based on	WO 9634029
BR 9608028	A Based on	WO 9634029
JP 11504372	W Based on	WO 9634029
KR 99007794	A Based on	WO 9634029
US 6355759	B1 Based on	WO 9634029
EP 822951	B1 Based on	WO 9634029
DE 69623456	E Based on	EP 822951
	Based on	WO 9634029
ES 2178708	T3 Based on	EP 822951
KR 423068	B Previous Publ.	KR 99007794
	Based on	WO 9634029

PRIORITY APPLN. INFO: US 1995-428735 19950425; US
1997-930324 19970926

REFERENCE PATENTS: EP 250248; WO 9503354

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C08G018-61; C08G077-24

SECONDARY: C08G077-452; C08G077-458

BASIC ABSTRACT:

WO 9634029 A UPAB: 19961205

A melt processable polydiorganosiloxane polyurea segmented copolymer comprises soft polydiorganosiloxane units, hard polyisocyanate residue units, and opt., soft and/or hard organic polyamine units. The polyisocyanate residue is the polyisocyanate minus the -NCO gps. The residues of isocyanate and amine units are connected by urea linkages. The copolymer has an inherent viscosity of at least 0.8 dL/g, or is insol. in common organic solvents.

Also claimed are the following: (1) prepn. of a copolymer by providing reactants of a polyisocyanate(s) and a polyamine(s), mixing the reactants to form a copolymer, and conveying the prod. from the reactor; (2) a process for making a release film as in (1) with the added step of passing the polymer through a die to form a film; and (3) a process for making a release film as in (2) with the added step of conveying the polymer through a die with a co-extruded second polymer to form a film.

USE - Block copolymers find use in prods. such as elastomers, sealants, caulking cpds., and release coatings.

ADVANTAGE - The essentially solventless and continuous process enables optimisation of the properties of final materials. Strong, extrudable materials are obtd., some of which have uniquely better mechanical and rheological properties over those obtd. by known solvent polymerisation processes. A further benefit is the ability to extrude the copolymer into shapes such as, e.g., films, fibres, pellets, sheets, slabs, and tubing directly after polymerisation. The copolymers have inherent viscosities greater than can be produced using known soln. polymerisation processes. The copolymers exhibit properties such as moderate thermal and oxidative stabilities, good resistance to swelling and degradation by hydrocarbon solvents.

Dwg.0/0

STN Karlsruhe

FILE SEGMENT:
FIELD AVAILABILITY:
MANUAL CODES:

CPI
AB

CPI: A05-J04; A06-A00B; A11-B07A; A12-S06C1; G02-A05D;
G04-B02

=>

This Page Blank (uspto)